

# THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

**Christian PRALUS**

Ingénieur ESCIL

Licencié ès Sciences

Attaché de Recherche au CNRS

---

**Etude de l'oxydation catalytique du propène  
sur des composés ternaires Fe-Mo-O**

---

Soutenue le 17 Septembre 1971 devant la Commission d'Examen  
        

MM. S.J. TEICHNER Président

|                |              |
|----------------|--------------|
| J.E. GERMAIN   | } Examineurs |
| Y. TRAMBOUZE   |              |
| L. DE MOURGUES |              |
| R. MONTARNAL   |              |







# THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

**Christian PRALUS**

Ingénieur ESCIL

Licencié ès Sciences

Attaché de Recherche au CNRS

---

**Etude de l'oxydation catalytique du propène**  
**sur des composés ternaires Fe-Mo-O**

---

Soutenue le 17 Septembre 1971 devant la Commission d'Examen

MM. S.J. TEICHNER Président

|                |              |
|----------------|--------------|
| J.E. GERMAIN   | } Examineurs |
| Y. TRAMBOUZE   |              |
| L. DE MOURGUES |              |
| R. MONTARNAL   |              |

# THESE

PROPOSÉE

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLASSE DES SCIENCES, LE 21 JANVIER 1871

PAR

LE DOCTEUR EN MÉDECINE ET EN CHIRURGIE

ET

CHIRURGIEN EN CHEF

DE L'HÔPITAL

DE LA VILLE DE LEIDE

M. J. VAN DER WOUDE



ÉTAT DE L'UNIVERSITÉ DE LEIDE LE 21 JANVIER 1871

LE DOCTEUR EN MÉDECINE ET EN CHIRURGIE

LE 21 JANVIER 1871

LE 21 JANVIER

LE 21 JANVIER

LE 21 JANVIER

LE 21 JANVIER

LE 21 JANVIER

LE 21 JANVIER

LE 21 JANVIER

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

1er Vice-Président : M. R. TOURAINÉ, Maître de Conférence agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche

M. le Professeur D. GERMAIN

U.E.R. médicale Alexis-Carrel

M. le Professeur C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-Nord

M. le Professeur A. BERTOYE

U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest

M. le Professeur L. TOLOT

U.E.R. des Sciences pharmaceutiques

M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé.

U.E.R. des Techniques de Réadaptation

M. le Professeur P. MOUNIER-KÜHN

U.E.R. de Biologie humaine

M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé

Institut Régional d'Education Physique et Sportive

M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.

U.E.R. de Mathématiques

M. le Doyen J. BRACONNIER

U.E.R. de Physique

M. le Professeur M. DUFAY

U.E.R. de Chimie et Biochimie

M. le Professeur D. GAUTHERON

U.E.R. des Sciences de la Nature

M. le Professeur L. DAVID

U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie

M. le Professeur J. CHANEL

U.E.R. de Physique nucléaire

M. le Professeur A. SARAZIN

Institut Universitaire de Technologie I

M. le Professeur L. FEUVRAIS

Institut Universitaire de Technologie II

M. J. GALLET

Observatoire

M. le Professeur J.H. BIGAY

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41552624\\_0006](https://archive.org/details/IA41552624_0006)

## AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous tenons à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTRE, notre profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire.

Que Monsieur TRAMBOUZE, Directeur de Recherche au CNRS, trouve ici l'expression de notre profonde gratitude pour les nombreuses discussions sur nos résultats et leur interprétation, qui ont été très utiles à la réalisation de ce mémoire.

Nous sommes heureux d'exprimer nos vifs remerciements à Monsieur DE MOURGUES, Directeur de Recherche au CNRS, pour les conseils, les méthodes, enfin l'expérience dont il nous a fait bénéficier tout au long de ce travail.

Monsieur FIGUERAS, Chargé de Recherche au CNRS, nous a fait partager ses connaissances et son expérience. Nous ne saurions oublier sa disponibilité constante et ses nombreux encouragements. Qu'il trouve ici le témoignage de notre sincère gratitude.

Nous adressons nos remerciements à Messieurs les Professeurs TEICHNER et GERMAIN ainsi qu'à Messieurs DE MOURGUES, TRAMBOUZE et MONTARNAL qui nous ont fait l'honneur de constituer notre jury de thèse.

Il nous est agréable de souligner l'aide efficace des différents services de l'Institut. Nous remercions tout particulièrement Monsieur RENOUPREZ, qui a effectué pour nous de nombreuses mesures. Nous ne saurions oublier non plus Mademoiselle TURREL pour sa sympathique collaboration, et Mademoiselle PARA qui s'est acquittée avec gentillesse de la tâche ingrate de dactylographie de ce mémoire.

Nous tenons, enfin, à signaler les fructueuses et amicales discussions que nous avons eues avec un grand nombre de chercheurs et particulièrement avec Monsieur NOHL.



## INTRODUCTION

---



Depuis une dizaine d'années le pétrole a pris une place prépondérante dans l'économie mondiale ; comme source d'énergie il représente une part de plus en plus importante du marché et son rôle de fournisseur de matières premières à l'industrie chimique ne cesse de s'affirmer.

Dans les raffineries l'augmentation du nombre et de la capacité des unités de steam-cracking et de reforming catalytiques a développé de manière considérable la production des oléfines et des aromatiques.

Plusieurs types de transformations chimiques sont à la disposition de l'industrie pour valoriser ces matières premières : polymérisation, oxydation ménagée, dismutation, alcoylation, etc... Ces réactions qui ont lieu le plus souvent en présence d'un catalyseur ont fait l'objet de nombreuses recherches (1) : pour l'oxydation ménagée, en particulier, ces travaux ont abouti à la mise au point de procédés industriels.

En catalyse homogène nous pouvons signaler : le procédé WACKER qui réalise l'oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde en présence des chlorures de palladium et de cuivre, et l'oxydation de l'éthylène en acétate de vinyle en solution acétique en présence du même catalyseur (2).

En catalyse hétérogène les procédés industriels sont plus nombreux et concernent l'oxydation : du naphthalène en anhydride phtalique et du benzène en anhydride maléique sur oxydes de vanadium (3, 4), de l'éthylène en oxyde d'éthylène sur oxydes d'argent supportés (5), du méthanol en formol sur oxydes mixtes fer-molybdène (6, 7), des butènes en butadiène sur molybdate de bismuth (8), du propène en acroléine sur oxydes de cuivre (9) ou molybdate de bismuth (10) et enfin du propène et de l'ammoniac en acrylonitrile sur molybdate de bismuth ou antimoniate d'uranium (11).

En général ces oxydations sont accompagnées de la formation de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et eau provenant de la combustion complète de l'hydrocarbure. Un des grands problèmes de cette catalyse est donc la mise au point de masses de contact sélectives qui orientent principalement la réaction vers la formation de produits d'oxydation ménagée.

A la question "Qu'est-ce qui fait d'un catalyseur d'oxydation un catalyseur sélectif ?" (12), il est encore difficile de donner une réponse

simple. Plusieurs hypothèses ont été avancées, mais elles ne constituent pas encore une théorie générale. La complexité du problème est à souligner : le solide de départ souvent formé d'un mélange d'oxydes est modifié au cours de la réaction et l'étude du catalyseur est donc délicate ; il n'est pas surprenant que les recherches de relations entre la structure du solide initial et les propriétés catalytiques donnent des résultats médiocres.

De l'abondante bibliographie publiée dans ce domaine quelques caractéristiques importantes peuvent être extraites ; plusieurs facteurs semblent intervenir sur la sélectivité : les propriétés du catalyseur, la structure de l'hydrocarbure et le mécanisme réactionnel.

1) Les catalyseurs peuvent être classés en deux catégories suivant le type de propriétés par lesquelles ils interviennent dans la réaction

- les semi-conducteurs, constitués en général par des oxydes métalliques non stoechiométriques,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  etc... pour lesquels des relations entre la fonction travail électronique du solide et les performances sont établies, peuvent être modifiés par l'addition de promoteurs (13). La sélectivité change considérablement avec l'introduction d'éléments à forte électronégativité tels que : As, Sb, Bi, S, Se, Te, Cl, Br, I etc... Dans ce cas les propriétés oxydantes sont régies par la semi-conductivité du solide.

- les solides pour lesquels la réductibilité est la cause essentielle de l'activité et de la sélectivité du catalyseur, interviennent par un mécanisme d'oxydo-réduction (14, 15, 16, 17). Cette facilité de départ de l'oxygène peut être mesurée par l'énergie de liaison oxygène-métal (18). SACHTLER (19) a relié la sélectivité au gradient  $\frac{\partial \Delta H}{\partial x}$  où  $\Delta H$  est l'énergie de liaison et  $x$  le taux de réduction du solide.

En ce qui concerne la structure des catalyseurs, il a été démontré qu'une condition nécessaire pour qu'il soit sélectif est que l'ion métallique possède la coordinence la plus faible possible ( 20, 21).

2) Pour un même solide la réactivité de l'oléfine détermine en grande partie l'orientation de la réaction : la vitesse et la sélectivité varient de manière importante avec la position de la double liaison et la nature des substituants. L'examen des énergies de liaison C-H dans les différents types d'hydrocarbures montre que la liaison allylique est la plus

faible (22) : 77 kcal/mole. La plupart des oxydations débutent donc par le départ d'un atome d'hydrogène en position allylique. Ainsi, tous les auteurs sont d'accord pour reconnaître que l'oxydation du propène se fait par l'intermédiaire d'une espèce allylique symétrique, l'oxygène se fixant ultérieurement sur l'une des extrémités de la chaîne pour conduire à l'aldéhyde.

De plus, GERMAIN et coll. (23) ont récemment essayé de relier la sélectivité dans l'oxydation à la stabilité de la liaison  $\pi$  du complexe allylique-cation métallique : une liaison faible est nécessaire à une bonne sélectivité, une liaison forte favorise, par contre, la dégradation de l'hydrocarbure.

3) La détermination du schéma réactionnel est essentielle dans l'étude d'un système catalytique car il doit pouvoir nous renseigner sur la sélectivité. Le mode de formation des produits d'oxydation complète, soit par un schéma parallèle, soit par un schéma consécutif, ainsi que la connaissance de l'équation de vitesse, doivent permettre de sélectionner les conditions de travail les plus favorables pour l'oxydation ménagée.

La réaction que nous avons décidé d'étudier est l'oxydation du propène ; les catalyseurs industriels utilisés pour la conversion de cet hydrocarbure en acroléïne sont : Mo-Bi-O, Sb-Sn-O ou CuO (24 et 25).

Nous avons choisi comme masse catalytique des oxydes mixtes fer-molybdène utilisés surtout pour l'oxydation industrielle du méthanol en formol (26, 27). Comme le molybdate de bismuth convient aussi pour l'oxydation du méthanol (28) il est intéressant de voir "l'efficacité" des oxydes fer-molybdène dans l'oxydation du propène.

Notre travail comprend 4 grandes parties :

1) Une étude structurale : analyse par la diffraction des rayons X des phases présentes dans les différents solides préparés et dans le molybdate ferrique après réduction.

2) Une étude cinétique de la réaction d'oxydation du propène qui nous permet d'établir une équation cinétique et un mécanisme réactionnel d'oxydo-réduction de surface.

3) Une étude gravimétrique de la réduction du molybdate ferrique

et de la réoxydation du solide réduit afin de vérifier la vraisemblance du schéma réactionnel proposé et de préciser l'origine des produits de la réaction.

4) Une étude de l'influence de la composition des différents catalyseurs oxydes Fe-Mo-O sur l'activité et la sélectivité, ainsi qu'une comparaison avec trois catalyseurs industriels.

CH A P I T R E    I

---

TECHNIQUES    EXPERIMENTALES

---



Les techniques expérimentales que nous décrivons dans ce chapitre concernent la préparation des catalyseurs, les mesures cinétiques dans la réaction catalytique, les mesures gravimétriques, et l'analyse structurale par diffraction des rayons X. Enfin, dans le dernier paragraphe nous dressons la liste des principaux produits utilisés dans nos recherches.

## A - PREPARATION ET CARACTERISTIQUES DES CATALYSEURS ETUDIES

### 1) Préparation

Les catalyseurs sont constitués par des mélanges d'oxydes de fer et d'oxydes de molybdène, caractérisés par le rapport atomique  $R = \text{Mo/Fe}$  ; ils sont fabriqués selon une méthode déjà décrite par BORESKOV et coll. (26).

Les matières premières utilisées pour la préparation de ces solides sont, d'une part, le nitrate ferrique,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  R.P. (pour analyses), d'autre part, le paramolybdate d'ammonium,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  R.P. (pour analyses).

Suivant la valeur désirée du rapport  $R=\text{Mo/Fe}$  nous partons de volumes différents de solutions aqueuses saturées de chacun de ces sels. La mise en solution du paramolybdate exige une faible quantité d'ammoniaque car nous sommes en présence d'un sel hydrolysable en acide molybdique, insoluble dans l'eau. Les solutions sont chauffées séparément à l'ébullition ; la coprécipitation est réalisée en versant rapidement le nitrate de fer dans le paramolybdate sous forte agitation mécanique. Pour obtenir une précipitation totale des éléments, fer et molybdène, le milieu est maintenu à pH 2, en ajoutant soit de l'ammoniaque dans le paramolybdate, soit de l'acide nitrique dans la solution ferrique.

Le précipité est décanté, lavé et essoré ; en fin de précipitation on vérifie que le pH du milieu est bien égal à 2.

Le solide obtenu est ensuite séché à l'étuve à  $110^\circ\text{C}$  pendant 12h, puis traité dans un four à  $460^\circ\text{C}$  sous courant d'air pendant 48h. Ce dernier traitement permet d'éliminer les traces de nitrate d'ammonium qui auraient pu subsister lors du lavage et du séchage, et de parfaire la

fabrication du catalyseur par des réactions à l'état solide.

## 2) Aspect

Les catalyseurs sont utilisés après avoir été broyés en une poudre finement divisée et homogène.

Suivant la composition chimique du mélange, ils présentent des couleurs différentes évoluant depuis le brun ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) jusqu'au vert clair ( $\text{MoO}_3$ ) en passant par le jaune vert (molybdate ferrique).

## 3) Dosage

Chaque échantillon est soumis à l'analyse chimique. Seuls les pourcentages globaux de molybdène et de fer sont déterminés, car les méthodes utilisées ne permettent pas de distinguer entre les différents degrés d'oxydation des éléments en présence.

Une masse de 500 mg de catalyseur est mise en solution dans l'acide sulfurique à 50 % par chauffage à légère ébullition pendant environ 1h.

Un prélèvement suffisant de cette solution est effectué ; il est additionné d'acide sulfurique concentré, puis refroidi dans l'eau glacée. Le molybdène ramené globalement à l'état d'oxydation +6 par traitement à l'eau de brome est précipité par une solution alcoolique à 2% de benzoinoxime. Le précipité est recueilli sur filtre sans cendres, séché, puis calciné à l'état de  $\text{MoO}_3$  et enfin pesé.

Le filtrat exempt de molybdène contient alors le fer qui est dosé par une méthode d'oxydo-réduction. Le fer est réduit à l'état ferreux par  $\text{SnCl}_2$  et  $\text{HgCl}_2$ , enfin l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est titré en milieu phosphorique par  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en présence de diphénylamine sulfonate comme indicateur (virage du vert au violet).

## 4) Surface

Les surfaces des catalyseurs sont déterminées par la méthode B.E.T.; l'adsorbat utilisé est constitué soit par de l'azote dans le cas des grandes surfaces (surface supérieures à  $12 \text{ m}^2$ ), soit par du krypton dans le cas des petites surfaces. Par suite de la faible tension de vapeur du krypton, 1,7 torr, à la température de l'azote liquide, ce gaz rare est

particulièrement adapté à la mesure volumétrique des faibles surfaces.

Les calculs sont effectués en prenant comme valeurs de l'aire de la molécule d'adsorbat,  $16,2 \text{ \AA}^2$  pour l'azote et  $20,5 \text{ \AA}^2$  pour le krypton.

La température de l'ampoule contenant le catalyseur est celle de l'azote liquide ; le krypton est supposé s'adsorber à l'état de liquide surfondu.

Les valeurs trouvées ainsi que les résultats de l'analyse sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

| Rapport atomique $R=\text{Mo}/\text{Fe}$ d'après la préparation | Pourcentage atomique en Mo d'après la préparation | Pourcentage atomique en Mo d'après l'analyse | Surface en $\text{m}^2/\text{g}$ |
|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------|
| 0                                                               | 0                                                 | 0                                            | 150                              |
| 0,1                                                             | 9                                                 | 11                                           | 84                               |
| 1                                                               | 50                                                | 51,6                                         | 14                               |
| 1,5                                                             | 60                                                | 60,8                                         | 9,2                              |
| 2                                                               | 66,7                                              | 66,3                                         | 5,6                              |
| 2,5                                                             | 71,4                                              | 71,8                                         | 4,5                              |
| 4                                                               | 80                                                | 78                                           | 5,2                              |
| $\infty$                                                        | 100                                               | 100                                          | 2,1                              |

## B - MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE

### 1) Choix du réacteur

Plusieurs types de réacteurs sont à notre disposition pour l'étude d'une réaction donnée. Cependant, ils ne peuvent pas être utilisés indifféremment dans chaque cas.

Dans une réaction d'oxydation, l'état du catalyseur évolue suivant la composition du mélange réactionnel, il est donc prudent d'adopter un système dynamique qui permet de vérifier que l'état stationnaire du ca-

talyseur est atteint.

Dans un réacteur statique où cet état stationnaire est rarement atteint, la cinétique observée correspond à la superposition de deux cinétiques, celle de la disparition des réactifs et celle de l'évolution du catalyseur.

Pour mesurer une vitesse de réaction les paramètres essentiels sont la température, les concentrations, et le temps de contact. Il est important de les connaître avec précision. Enfin, il faut éviter les gradients de température et de pression dans le lit catalytique. Techniquement, deux systèmes répondent à ces exigences : le réacteur dynamique différentiel et le réacteur dynamique à circulation.

#### a) Réacteur dynamique différentiel

Dans un réacteur dynamique différentiel (29) les conditions expérimentales, débit du gaz vecteur, masse du catalyseur, température sont telles que le taux de conversion est faible. Les concentrations des réactifs peuvent être considérées comme constantes en tout point du catalyseur et identiques à celles du fluide entrant.

En outre, les concentrations des produits sont très faibles et leur influence peut être tenue pour négligeable.

#### b) Réacteur dynamique à circulation

C'est un réacteur continu dans lequel on maintient par divers procédés des concentrations et températures uniformes en tout point de la masse catalytique. De telles conditions sont atteintes soit par circulation des réactifs (30), soit par agitation du catalyseur (31).

Dans le premier cas, les gaz ayant réagi sont recyclés au moyen d'une pompe, l'apport de réactifs frais se fait avec un débit tel que ceux-ci n'introduisent qu'une faible modification des pressions partielles ; pour cela le débit des gaz entrant est faible par rapport au débit des gaz recyclés.

Nous avons monté un appareil à circulation du type préconisé par KORNEICHUCK (32) qui comporte un réacteur et une pompe superposés (figure 1). Le pompage est obtenu par le mouvement de va-et-vient d'un piston dans un corps de seringue, mouvement qui est engendré par le déplacement d'un noyau magnétique dans le champ d'un solénoïde alimenté

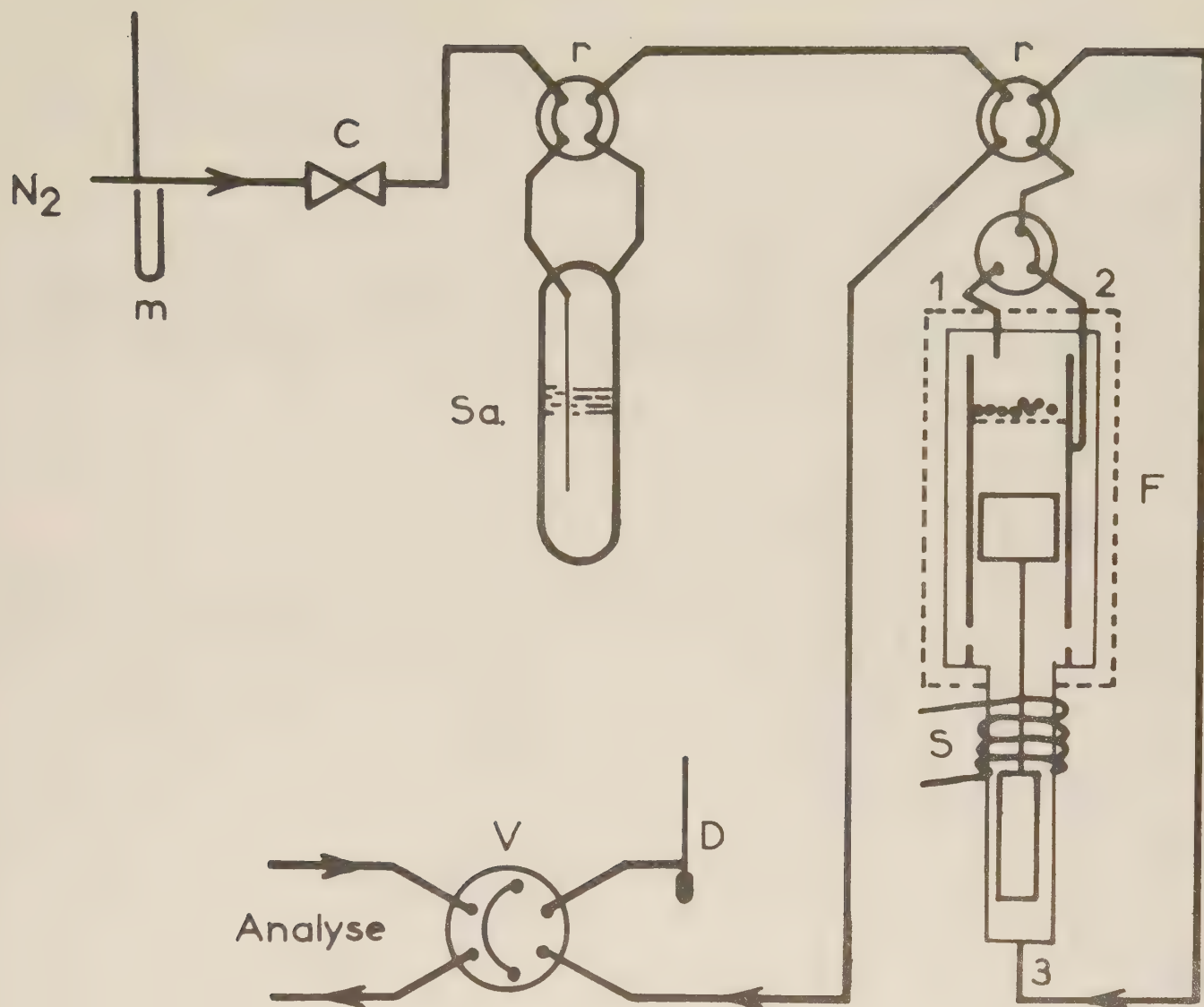


Figure 1 : Réacteur à circulation.

C : capillaire, m : manomètre à mercure, r : robinet "Vestale"  
 Sa : saturateur, F : four, S : solénoïde, D : débitmètre à bulle  
 de savon, V : vanne d'injection à six voies, 1 et 2 : sorties du  
 réacteur avant et après le catalyseur, 3 : entrée des réactifs.



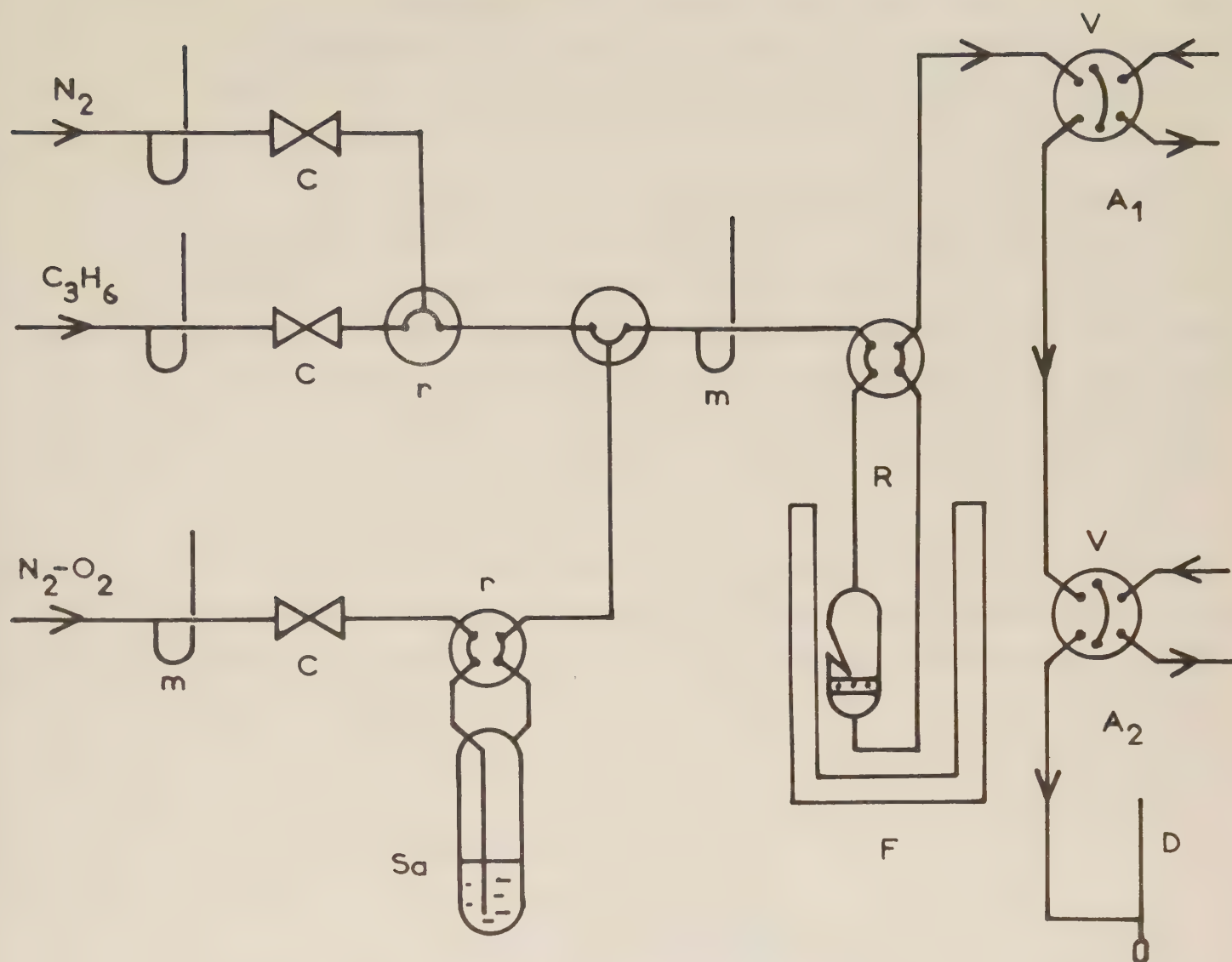


Figure 2 : Schéma général de l'appareillage.

C : capillaire, m : manomètre à mercure ; V : vanne d'injection à six voies ; r : robinet "Vestale" ; Sa : saturateur ; R : réacteur ; F : four ; D : débitmètre ;  $A_1$  : analyse chromatographique du gaz carbonique, de l'eau et du propène ;  $A_2$  : analyse chromatographique de l'acroléine, de l'acétaldéhyde, du propanal, de l'acétone, etc.



par intermittence.

L'importance de l'agitation peut être ajustée par un réglage de la fréquence et de la durée des impulsions électriques appliquées au solénoïde. Le volume maximum de gaz déplacé correspond à un débit de 200 l/h.

Ce système a été utilisé dans l'étude de la déshydratation des alcools, méthanol et tertibutanol (33). L'expérience montre que la présence des produits complique la loi de vitesse. Bien que la précision expérimentale soit grande, elle est cependant insuffisante et une même courbe cinétique peut correspondre à plusieurs équations mathématiques.

L'utilisation d'un réacteur à circulation n'est vraiment intéressante que lorsque la forme de l'équation est connue et le mécanisme réactionnel bien établi.

Nous avons donc effectué l'étude cinétique de la réaction d'oxydation du propène à l'aide d'un réacteur dynamique différentiel dans lequel l'influence des réactifs et des produits est déterminée, en introduisant des pressions connues de ces substances, les unes après les autres. Dans ces conditions on n'agit que sur un paramètre à la fois et dans des domaines de concentration aussi grands que l'on veut.

## 2) Appareillage utilisé

### a) Circuit réactionnel

Le schéma général de l'appareillage est représenté sur la figure 2. Les différents débits de réactifs gazeux : azote, propène, oxygène ou air sont obtenus par variation de la pression exercée, en amont de capillaires interchangeableables. Ensuite le mélange de ces gaz est réalisé dans des robinets "Vestale" à trois voies ; ces mélangeurs très simples donnent entière satisfaction.

Nous disposons aussi d'un système générateur de vapeur permettant d'envoyer des pressions connues de composés liquides. Il est constitué par deux saturateurs en série dans lesquels barbote le gaz vecteur. Dans le premier nous avons une évaporation, suivie d'une condensation dans le second. La température d'évaporation est supérieure d'environ 20°C à celle de condensation ; de cette manière les pressions partielles des

composés liquides sont déterminées avec une bonne précision.

Le mélange réactionnel est ensuite introduit dans le microréacteur. Dans celui-ci le catalyseur est déposé en une couche mince sur un verre fritté de porosité 0 qui n'introduit aucune perte de charge. La pression dans le circuit réactionnel est donc égale à la pression atmosphérique.

Dans le réacteur nous pouvons loger un thermocouple qui permet de connaître à chaque instant la température du lit catalytique.

Le réacteur est placé dans un four "Adamel" type M2 thermorégularisé avec une régularisation à action proportionnelle dont l'élément sensible est une sonde de platine. La température est stabilisée dans l'enceinte à  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ .

#### b) Circuit analytique

L'analyse des produits et des réactifs est effectuée par chromatographie en phase gazeuse sur deux appareils disposés en parallèle :

- le premier à détection catharométrique "Intersmat" utilise une colonne de 2 mètres remplie de Porapak Q à  $70^{\circ}\text{C}$  et permet la séparation de l'air, du gaz carbonique, de l'eau et du propène.

- le second appareil "Intersmat" équipé d'une colonne de Carbowax 20 M maintenue à  $80^{\circ}\text{C}$  détecte par ionisation de flamme les produits d'oxydation ménagée : acétaldéhyde, propanal, acétone, acroléine et alcool isopropylique.

La liaison entre le circuit réactionnel et le circuit analytique se fait par l'intermédiaire d'une vanne d'injection à six voies (type Perkin Elmer) qui permet de placer alternativement un volume donné dans l'un ou l'autre des deux circuits analytique et réactionnel

Les conditions de fonctionnement des deux appareils de chromatographie sont résumées dans le tableau II.

TABLEAU II

|                        |                                                                |                                                                                                           |
|------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Détecteur              | Conductivité thermique                                         | Ionisation de flamme                                                                                      |
| Colonne                | Porapak Q                                                      | Carbowax 20 M                                                                                             |
| Température, °C        | 70                                                             | 80                                                                                                        |
| Longueur (m)           | 1,80                                                           | 2                                                                                                         |
| Diamètre int., mm      | 4                                                              | 4                                                                                                         |
| Gaz porteur            | H <sub>2</sub>                                                 | N <sub>2</sub>                                                                                            |
| Débit (l/h)            | 4,65                                                           | 1,22                                                                                                      |
| Temps de rétention (s) | Air : 20<br>CO <sub>2</sub> : 36<br>Eau : 105<br>Propène : 175 | Propène : 60<br>Acétaldéhyde : 110<br>Propanal : 144<br>Acétone : 160<br>Acroléine : 182<br>Benzène : 290 |

c) Etalonnage

Ce travail consiste à déterminer les coefficients de proportionnalité de chaque composé en étudiant la réponse du chromatographe, hauteur du pic, en fonction des pressions partielles des fluides injectés.

- Gaz

Les différentes pressions partielles sont obtenues en mélangeant deux gaz dont l'un est maintenu à un débit constant. Le rapport des débits partiels nous permet de calculer aisément la composition du mélange par la formule :

$$P_i = \frac{D_i}{D_i + D_c} \times 760$$

- Liquide

L'obtention des pressions partielles de ces composés s'effectue

en utilisant la technique de l'évaporation suivie d'une condensation. Ainsi la tension de vapeur du liquide est imposée par la température du condenseur.

Cet étalonnage permet d'utiliser les hauteurs de pic et n'exige pas la mesure de leur surface.

#### C - ETUDE GRAVIMETRIQUE

L'étude gravimétrique des différentes étapes d'oxydation et de réduction du catalyseur est réalisée sur une balance microdynamométrique modèle Mark II dont les caractéristiques sont les suivantes : 5 gammes de mesure, portée = 1 g, sensibilité =  $5\mu\text{g}$  (dans la gamme 0 à 1 mg).

Le fléau est maintenu horizontal en état d'équilibre constant par un dispositif d'asservissement. Si un déséquilibre du fléau se produit, une force électromagnétique est engendrée afin de rétablir cet équilibre, le courant associé étant dirigé vers un indicateur étalonné en unité de force ou vers un enregistreur potentiométrique.

Le bras de la balance comporte un obturateur interposé entre une lampe et une paire de cellules photoélectriques. Au plus léger déplacement de ce bras, la surintensité lumineuse ainsi provoquée traverse une cellule photoélectrique, puis le courant amplifié passe dans le cadre mobile solidaire du fléau qui est ainsi ramené en position horizontale. Cet asservissement qui engendre un courant proportionnel au poids rend en outre la balance insensible à toute vibration extérieure. Un filtre électronique disposé entre la balance et l'enregistreur permet d'atténuer les fréquences élevées et d'obtenir un rapport important, signal/bruit de fond.

Pour effectuer des pesées à haute température et sous courant gazeux nous disposons de deux attachements universels se composant de trois parties : le corps principal, le tube échantillon et l'enceinte d'échantillon (figure 3).

L'ensemble est monté de manière parfaitement symétrique, afin de diminuer l'influence des débits et de la température ; l'une des nacelles contient le catalyseur, l'autre des morceaux de quartz ; l'équili-

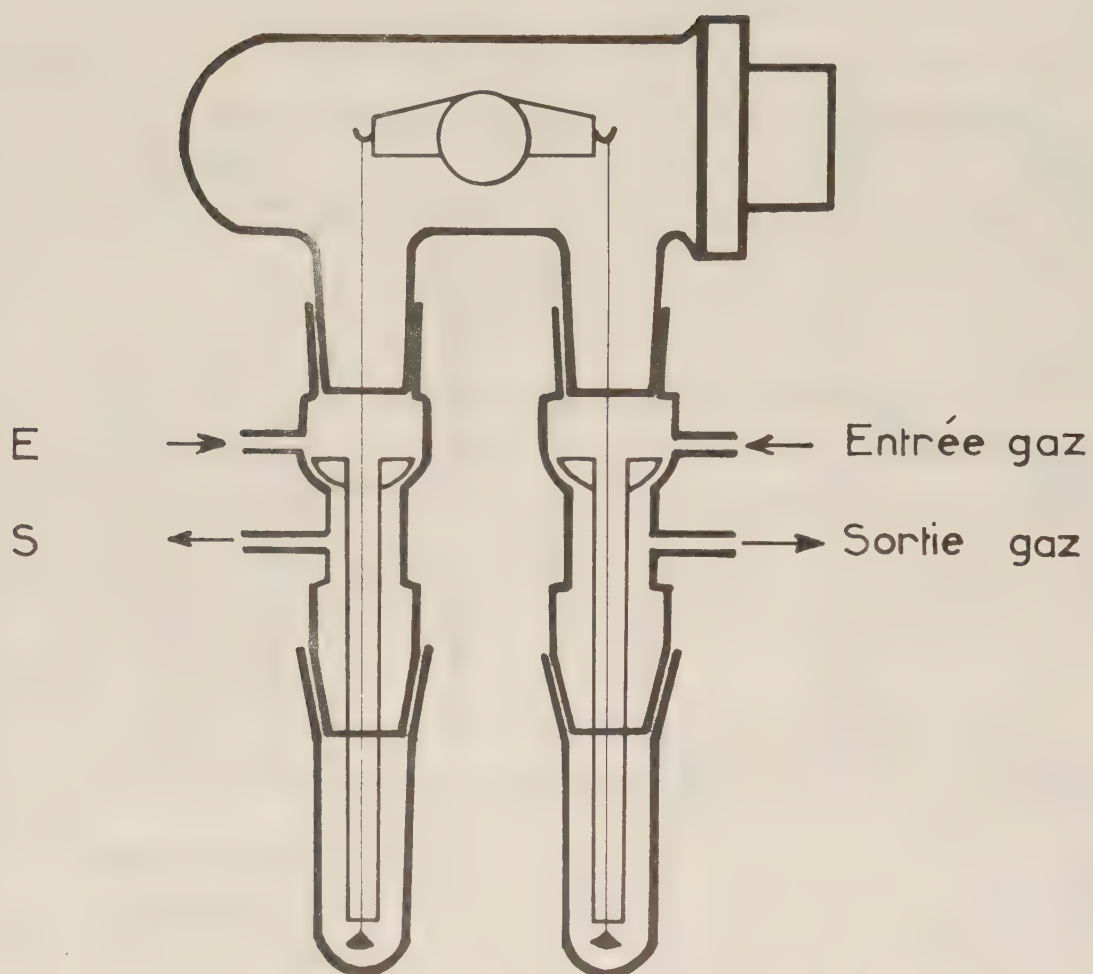


Figure 3 : Microbalance électronique "C.I. ELECTRONICS"  
équipée de deux attachements universels.

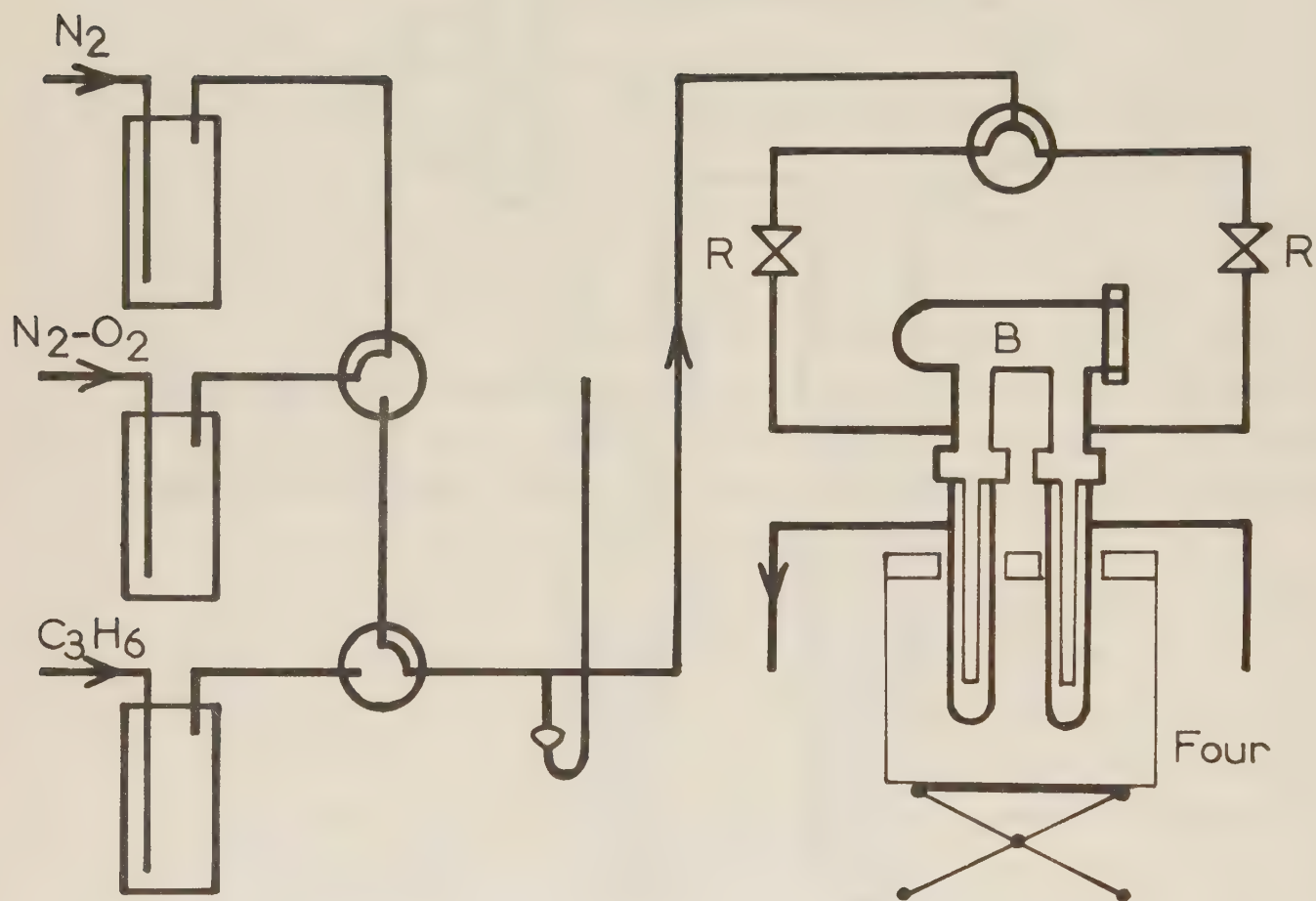


Figure 4 : Schéma général de l'appareillage.

R : capillaire ; B : balance ;

Four : étuve à circulation d'air.

brage fin est obtenu par un contrepoids électrique. Afin de supprimer tout échauffement localisé du catalyseur lorsqu'on introduit les réactifs celui-ci est disposé sur de la laine de quartz répartie dans une nacelle aussi large que le permet l'enceinte.

Un débit identique de gaz de 5 l/h parcourt chacun des tubes laboratoires. Dans ces conditions, avec le filtre au maximum d'efficacité, le bruit de fond obtenu est de  $7 \mu\text{g}$  à la température ambiante et de  $22 \mu\text{g}$  à  $380^\circ\text{C}$ .

Le schéma général de l'installation est représenté sur la figure 4. La partie inférieure des enceintes est placée dans une étuve à circulation d'air.

Des montées linéaires de température ou des isothermes sont obtenues par un régulateur-programmateur à commande proportionnelle (à  $400^\circ\text{C}$   $\Delta T = \pm 0,2^\circ\text{C}$ ). L'élément sensible est constitué par une sonde de platine noyée dans une gaine d'alumine. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple chromel-alumel placé dans l'étuve à la hauteur de la nacelle.

#### D - ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

L'étude radiocristallographique de nos échantillons a été effectuée à l'aide de la méthode des poudres due à DEBYE et SHERRER (34).

Un premier problème est apparu quant au choix de l'anticathode. En effet, pour les composés contenant simultanément du fer et du molybdène, le choix de l'anticathode est très difficile ; l'examen des coefficients d'absorption (figure 5) pour des anticathodes de différentes natures : Cu, Mo, Fe, Co montre qu'il n'existe pas de solution idéale (35).

Le cuivre doit être éliminé en premier lieu puisque le fer se trouve presque au maximum du coefficient d'absorption et donne de la fluorescence.

Le fer ne peut pas non plus être retenu puisque dans ce cas, d'une part le molybdène possède un coefficient d'absorption élevé de 300 alors que le maximum est de 463, d'autre part la longueur d'onde associée étant grande,  $1,94 \text{ \AA}$ , ce rayonnement est fortement absorbé

et diffusé par l'air.

Ainsi nous disposons de deux anticathodes, Co ou Mo pour effectuer nos mesures. Un examen minutieux des courbes de la figure 5 montre que le cobalt convient mieux à des études demandant de la précision et un enregistrement sur film.

Avec une anticathode au cobalt, le fer se trouve au minimum du coefficient d'absorption, 52, et le molybdène à une valeur moyenne, 240 ; en outre, la longueur d'onde associée,  $1,79 \text{ \AA}$ , est plus faible que pour le fer, la diffusion par l'air peut être considérée comme négligeable, et la précision aux grands angles importante.

Pour une anticathode au molybdène, le fer a un coefficient d'absorption faible, 38, mais, par contre, le molybdène est presque transparent, 18, et les RX sont peu diffractés par cet élément ; de plus, nous avons peu de précision aux grands angles puisque la longueur d'onde associée est faible.

Dans une phase exploratoire nous avons réalisé nos études à l'aide d'un goniomètre Philips équipé d'une anticathode au molybdène. L'ensemble des diffractogrammes obtenus nous a permis d'identifier les phases cristallines présentes et de mettre en évidence des déplacements de raies.

Une étude approfondie de certains échantillons a été effectuée par enregistrement sur film photographique. Nous avons utilisé une anticathode au cobalt et une chambre de 240 mm de circonférence, le solide est déposé sur des aiguilles de verre fines ; l'obtention de clichés suffisamment impressionnés exige des temps de pose de 30 h.

## E - PRODUITS UTILISES

La liste et la pureté des produits utilisés sont rappelées ci-dessous :

|                      |                                     |
|----------------------|-------------------------------------|
| Air industriel :     | H <sub>2</sub> O inférieur à 10 vpm |
| Azote R :            | H <sub>2</sub> O inférieur à 10 vpm |
|                      | O <sub>2</sub> inférieur à 10 vpm   |
| Oxygène industriel : | O <sub>2</sub> supérieur à 99,5 %   |

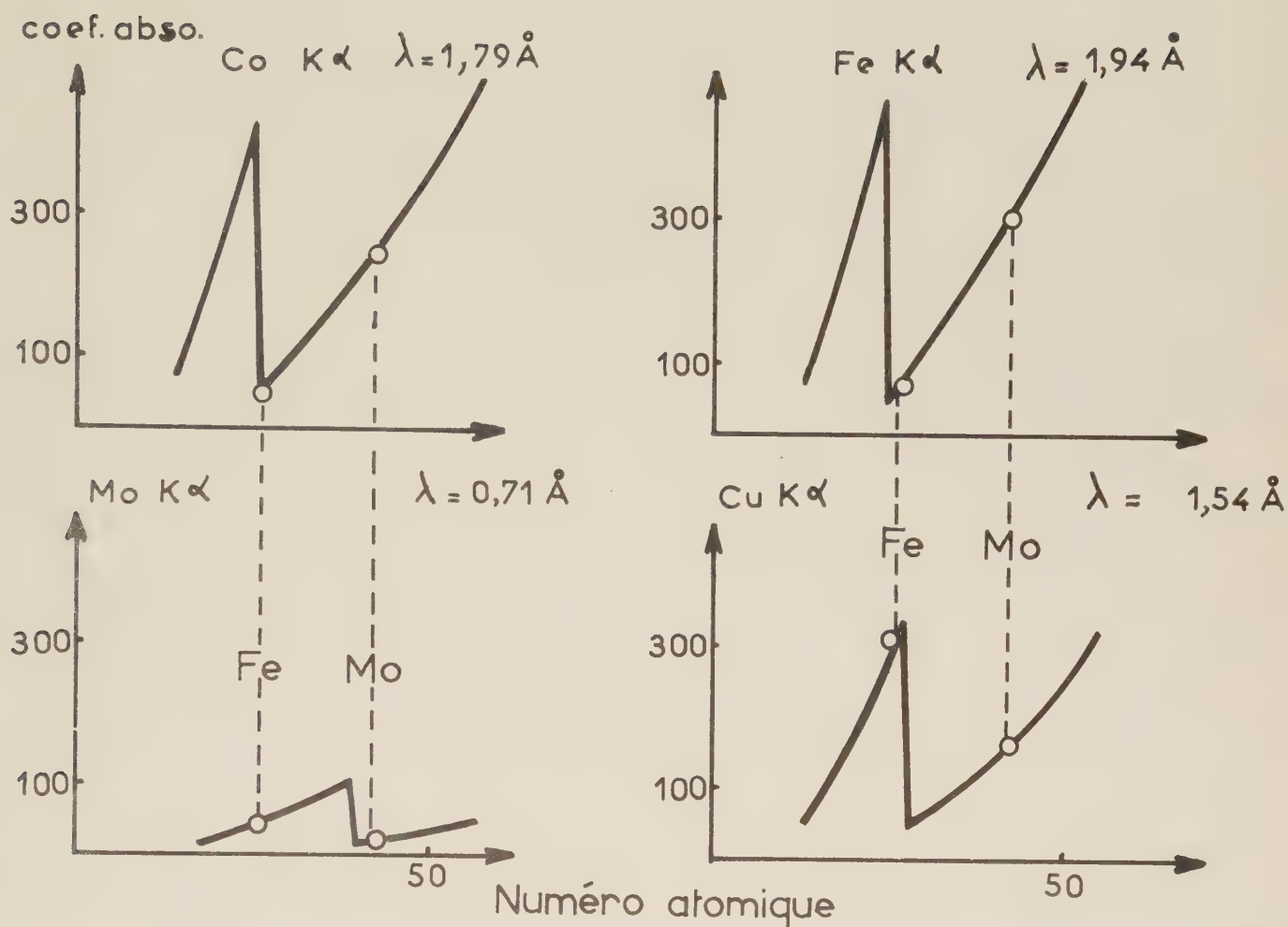


Figure 5 : Etude du coefficient d'absorption en fonction du numéro atomique de l'élément pour différentes anticathodes : Co, Fe, Mo et Cu.



|                              |                             |
|------------------------------|-----------------------------|
| Propène :                    | $C_3H_6$ supérieur à 99 %   |
|                              | $C_2H_6$ inférieur à 0,5 %  |
|                              | $C_3H_8$ inférieur à 0,3 %  |
|                              | $C_2H_4$ inférieur à 0,15 % |
|                              | Air inférieur à 300 vpm     |
|                              | $CH_4$ inférieur à 100 vpm  |
| Propanal :                   | Pureté R.P.                 |
| Acétone :                    | Pureté R.P.                 |
| Acroléine (Ugine-Kuhlmann)   |                             |
| stabilisé à l'hydroquinone : | Acroléine supérieure à 98 % |
|                              | Ethanal inférieur à 0,6 %   |
|                              | $H_2O$ inférieur à 0,3 %    |
|                              | Propanal inférieur à 0,4 %. |



## CHAPITRE II

---

ETUDE STRUCTURALE DES SOLIDES Fe-Mo-O

---



Avant d'entreprendre l'étude des propriétés catalytiques des différents solides, nous avons essayé d'identifier par diffraction des rayons X les structures présentes dans chaque échantillon afin de savoir sur quelle phase du catalyseur la réaction d'oxydation se produit.

Ce travail a été complété par l'étude aux rayons X de molybdates ferriques réduits différemment pour lesquels, étant donnée la présence de certaines phases, nous avons proposé un schéma de réduction.

#### A - ETUDE DE LA SERIE DES CATALYSEURS Fe-Mo-O A RAPPORT Mo/Fe VARIABLE

##### 1) Etude au goniomètre Philips équipé d'une anticathode au molybdène

Nous disposons de huit solides qui, après chauffage à l'air à 460°C sont soumis à une étude structurale par diffraction des rayons X. L'ensemble des diffractogrammes obtenus nous permet de reconnaître les phases  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\alpha$  hématite (36)  $\text{MoO}_3$   $\alpha$  (37) et  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (38) à partir de leurs raies caractéristiques.

Le composé défini par le rapport  $\text{Mo/Fe} = 1,5$  s'est révélé avoir un spectre identique au molybdate ferrique. Les données expérimentales correspondantes sont comparées aux valeurs de la bibliographie et aux valeurs expérimentales issues d'un spectre de molybdate ferrique pur préparé par l'équipe de PERNICONE (39). Pour fabriquer cet échantillon standard le catalyseur  $R = 1,7$ , contenant du molybdate ferrique avec un excès d'oxyde de molybdène, est chauffé sous air à 700°C ; dans ces conditions, l'excès de  $\text{MoO}_3$  se sublime et un solide parfaitement défini  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  est obtenu.

Les résultats expérimentaux et bibliographiques sont consignés dans le tableau III, ci-dessous.

TABLEAU III

| R = Mo/Fe = 1,5 |     | $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ |     | ASTM |     |
|-----------------|-----|-------------------------------|-----|------|-----|
| d(Å)            | I   | d(Å)                          | I   | d(Å) | I   |
| 6,29            | 6   | 6,29                          | 6   | 6,46 | 25  |
| 5,69            | 18  | 5,69                          | 23  | 5,82 | 60  |
| 4,5             | 16  | 4,49                          | 31  | 4,57 | 50  |
| 4,29            | 24  | 4,28                          | 44  | 4,31 | 60  |
| 4,03            | 41  | 4,04                          | 35  | 4,07 | 90  |
| 3,83            | 100 | 3,86                          | 100 | 3,88 | 100 |
| 3,70            | 10  | 3,71                          | 17  | 3,72 | 25  |
| 3,53            | 20  | 3,54                          | 18  | 3,54 | 50  |
| 3,43            | 46  | 3,42                          | 72  | 3,45 | 70  |
| 3,21            | 46  | 3,22                          | 47  | 3,24 | 60  |
| 2,93            | 35  | 2,94                          | 35  | 2,95 | 40  |
| 2,61            | 52  | 2,61                          | 41  | 2,63 | 50  |
| 1,73            | 34  | 1,73                          | 40  | 1,72 | 60  |

Le tableau III montre que pour le composé R = 1,5 les valeurs expérimentales des distances réticulaires et des intensités relatives sont en accord avec les valeurs trouvées soit expérimentalement pour le molybdate ferrique, soit dans la fiche ASTM correspondante. Le composé R = 1,5 est donc constitué par du molybdate ferrique  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

De plus, si nous considérons la série complète des catalyseurs nous constatons que les raies de l'oxyde de molybdène n'apparaissent qu'à partir de l'échantillon R = 1,5, (non compris), inversement pour l'oxyde de fer elles disparaissent à partir de ce rapport, lorsque la valeur de R augmente. Ces résultats prouvent que dans les conditions de préparation choisies les réactifs mis en présence se combinent complètement. Nous pouvons admettre que dans le traitement thermique une réaction solide-solide même lente a lieu, complétant la réaction en phase dissoute.

En outre, une observation attentive de la position des raies de  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  montre qu'elles se déplacent de manière ordonnée en fonction de la composition du mélange pour  $R \gg 1,5$ . Ces déplacements font l'objet d'une étude particulière qui est décrite dans le paragraphe suivant .

2) Etude par enregistrement sur film photographique avec une anticathode au cobalt

Le déplacement des raies du molybdate ferrique observé sur les spectres des composés de rapport Mo/Fe supérieur à 1,5 révèle peut-être la présence d'une déformation de maille et d'une solution solide. Mais les erreurs inhérentes à la méthode utilisée (goniomètre, enregistrement sur papier, anticathode au molybdène) ne nous permettent pas de tirer des conclusions définitives. En conséquence, nous avons effectué une étude plus approfondie par enregistrement sur film avec une anticathode au cobalt pour trois échantillons :  $R = 1,5$ ,  $R = 2,5$  et  $R = 4$ .

La cristallisation est améliorée par un recuit préalable de 24 h à  $600^\circ\text{C}$ , de telle sorte que la qualité des spectres est nettement supérieure sur le film. Le dépouillement des spectres fournit les angles de diffraction qui conduisent, par la formule de BRAGG, aux distances interréticulaires (calcul à l'ordinateur par programme COPRAIE).

TABLEAU IV

| Mo/Fe = 1,5 | Mo/Fe = 2,5 | Mo/Fe = 4 |
|-------------|-------------|-----------|
| d(Å)        | d(Å)        | d(Å)      |
| 6,327       | 6,362       | 6,391     |
| 5,749       | 5,758       | 5,822     |
| 4,500       | 4,515       | 4,557     |
| 4,301       | 4,331       | 4,323     |
| 4,059       | 4,064       | 4,061     |
| 3,852       | 3,856       | 3,865     |
| 3,547       | 3,580       | 3,594     |
| 3,433       | 3,452       | 3,457     |
| 3,229       | 3,247       | 3,253     |
| 2,947       | 2,947       | 2,957     |
| 2,825       | 2,826       | 2,835     |
| 2,629       | 2,633       | 2,648     |
| 2,385       | 2,388       | 2,391     |
| 1,725       | 1,727       | 1,735     |
| 1,617       | 1,624       | 1,631     |

Comme nous le voyons dans le tableau IV, les distances inter-réticulaires augmentent lorsque le composé devient plus riche en  $\text{MoO}_3$ . Cependant, deux anomalies apparaissent et concernent les raies à 4,3 Å et 4,06 Å, ici la valeur de la distance, d, relative au composé R = 4 est plus petite que la valeur correspondante de R = 2,5, mais l'écart étant faible,  $3 \times 10^{-3}$  et  $8 \times 10^{-3}$  Å, nous ne tiendrons pas compte de ces anomalies dans la suite de notre raisonnement. En outre, dans tous les cas la différence entre les distances, d, pour les composés R = 4 et R = 1,5 est positive et très significative.

Ce déplacement de raies a déjà été observé par PERNICONE (39) lorsqu'il compare le molybdate ferrique pur et un composé défini par R = 2.

En accord avec les conclusions de PERNICONE nous pouvons admettre que l'agrandissement des distances réticulaires est dû à une déformation de la maille cristalline.

Comme l'a montré PLYASOVA (40), le molybdate ferrique est constitué de tétraèdres  $\text{MoO}_4$  et d'octaèdres  $\text{FeO}_6$  liés par les sommets.

D'après PERNICONE, la déformation de la maille peut s'expliquer par le remplacement de 2 ions  $\text{Fe}^{3+}$  par 2 ions  $\text{Mo}^{6+}$ , l'électroneutralité étant conservée par l'insertion de 3 ions  $\text{O}^{2-}$  ; il est à noter que la structure octaédrique exigée dans ce cas pour le substituant ( $\text{Mo}^{6+}$ ) est souvent rencontrée dans d'autres composés du molybdène. L'excès d'ions oxygène se localise dans quelques positions intersticielles de taille suffisante (figure 6) ; initialement ces interstices ont un diamètre de 2,3 Å dans le molybdate ferrique, mais par suite de la déformation de la maille, ils se dilatent jusqu'à laisser passer les ions  $\text{O}^{2-}$  (diamètre = 2,8 Å).

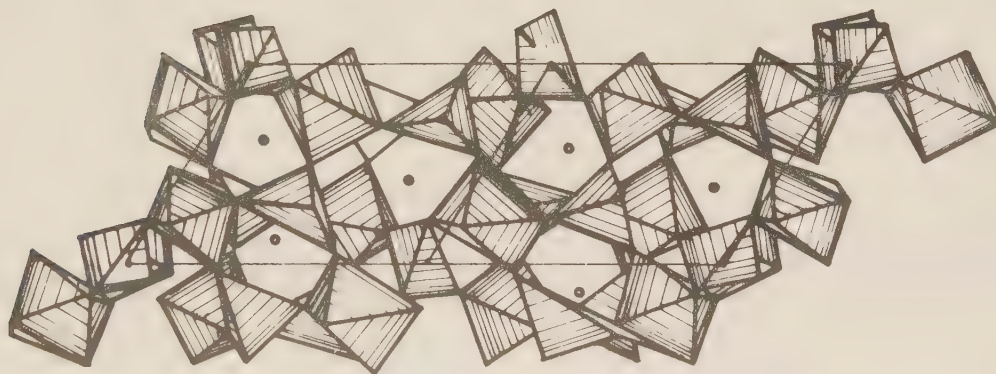


Figure (6) : Structure du molybdate ferrique : octaèdres pour  $\text{FeO}_6$ , tétraèdres pour  $\text{MoO}_4$ , o : position possible pour les oxygènes interstitiels.

En conclusion, nos résultats montrent que le réseau cristallin du molybdate ferrique se déforme lorsque nous avons un excès d'oxyde

de molybdène par rapport à la stoechiométrie, cette déformation résultant de la substitution d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  par des ions  $\text{Mo}^{6+}$  et de l'insertion d'ions  $\text{O}^{2-}$  excédentaires.

## B - ETUDE STRUCTURALE DU MOLYBDATE FERRIQUE APRES REDUCTION

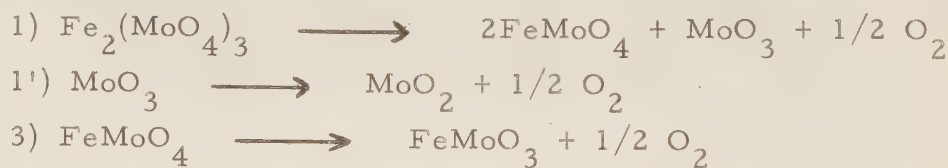
Comme nous le verrons par la suite, afin de vérifier le mécanisme de l'état stationnaire d'adsorption de l'oxygène, nous avons étudié séparément par gravimétrie les étapes de réduction du molybdate ferrique par le propène et d'oxydation du solide réduit par l'air. Au cours de la réduction, différents échantillons sont prélevés ; la diffraction des rayons

X permet d'identifier les phases présentes dans le solide.

Sur le solide initial, le molybdate ferrique,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  est seul détecté. Au cours de la réduction, pour des pertes de poids du catalyseur de 2,04 à 4,27 % (2,7 % en poids équivaut à un atome d'oxygène par mole de  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) soit une élimination de 0,75 à 1,58 atomes d'oxygène par mole de  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , nous observons sur la figure 7 :

- une décroissance des raies attribuables à  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .
- l'apparition simultanée des raies de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$  et de  $\text{FeMoO}_4$  (41) croissant avec l'état de réduction du catalyseur et de très faibles traces de  $\text{FeMoO}_3$  dans l'échantillon le plus réduit.

Le schéma de réduction proposé par TRIFIRO et coll. (42) est donc confirmé par nos résultats :



Ces équations sont parfaitement compatibles avec les résultats d'analyse aux rayons X.

En conclusion, nous voyons que le molybdate ferrique peut être réduit par le propène en molybdate ferreux avec libération de  $\text{MoO}_3$  qui est très rapidement réduit en  $\text{MoO}_2$ , enfin le molybdate ferreux est réduit à son tour en molybdite ferreux.

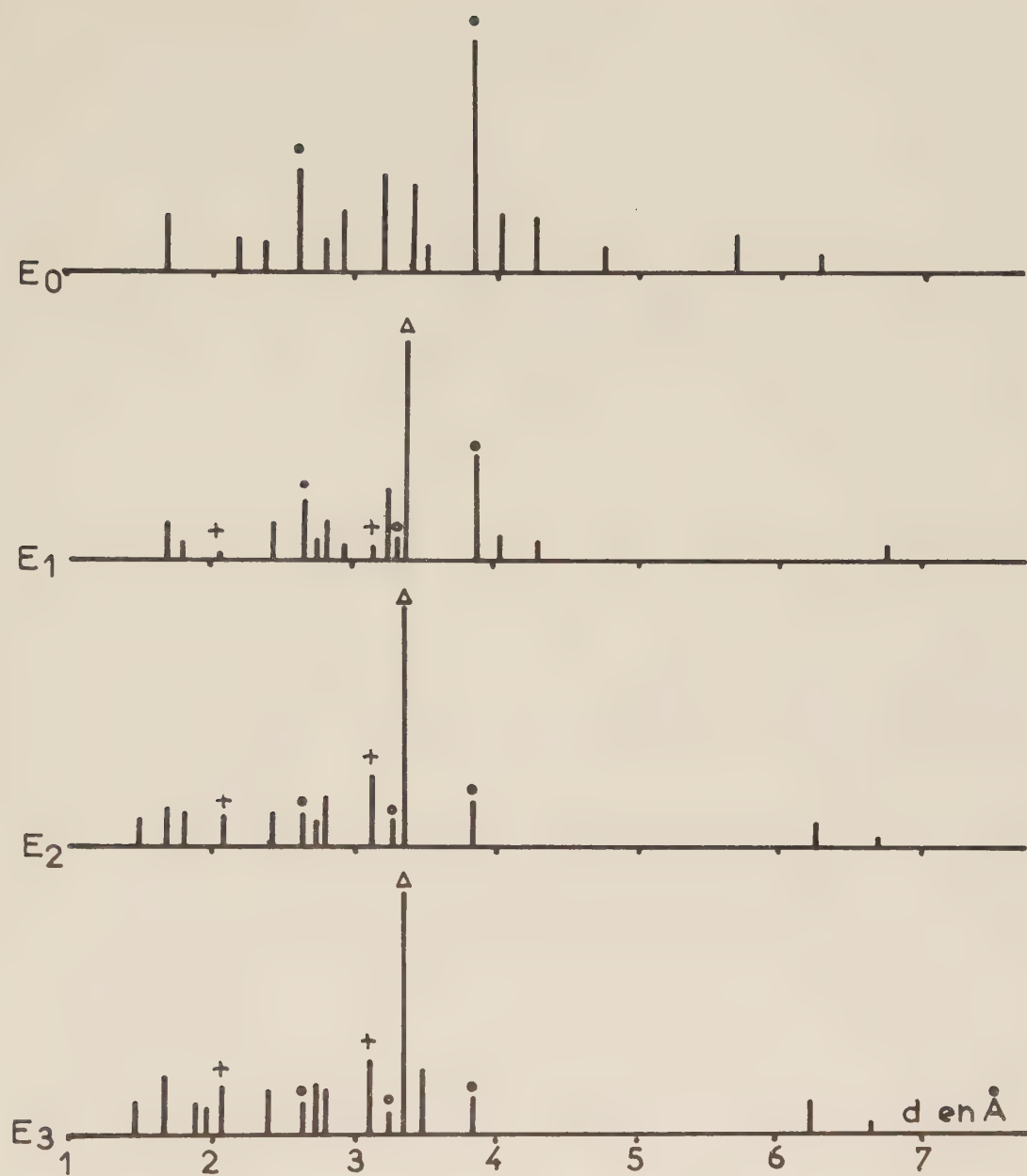


Figure 7 : Intensité des raies de diffraction des rayons X de différents échantillons de molybdate ferrique avant et après réduction.

$\bullet$   $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\Delta$   $\text{MoO}_2$ ,  $\circ$   $\text{MoO}_3$ ,  $+$   $\text{FeMoO}_4$ .



C H A P I T R E   I I I

---

E T U D E   C I N E T I Q U E   D E   L A   R E A C T I O N   C A T A L Y T I Q U E

---

D ' O X Y D A T I O N   D U   P R O P E N E

---



Une vitesse de réaction peut être mesurée soit par la disparition des réactifs, soit par l'apparition des produits. Dans notre cas où le taux de transformation est faible, les mesures de vitesse sont relatives à l'apparition des produits.

La vitesse d'une réaction chimique :



peut être symbolisée par l'équation mathématique générale

$$v = f(K, P_A, P_B, P_{M\dots}, T) \quad (1)$$

où  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_{M\dots}$  représentent les pressions partielles des différents réactifs et produits,  $T$ , la température de la réaction,  $K$ , les propriétés du catalyseur.

L'étude cinétique de la réaction précédente consiste à déterminer la fonction,  $f$ , c'est-à-dire, à trouver l'équation mathématique dans laquelle figurent les différentes variables : pressions, température et caractéristiques du catalyseur.

Nous distinguons deux étapes dans l'établissement de cette équation :

- une étude de l'influence des réactifs et des produits permettant de déterminer les ordres partiels de chacun d'eux ;
- une étude de l'influence de la température, en fixant les autres paramètres, permettant de calculer l'énergie d'activation de la réaction.

Ces mesures cinétiques sont réalisées d'une part dans un réacteur à faible taux de conversion, afin d'établir la loi de vitesse, d'autre part sur une balance dans laquelle nous isolons les différentes étapes de la réaction qui ont été mises en évidence précédemment, et vérifions le mécanisme d'oxydo-réduction de la surface.

En régime dynamique, la vitesse de formation d'un produit  $M$  à la sortie d'un réacteur contenant une masse  $m$  de catalyseur est donnée par l'expression

$$v_M = \frac{D_M}{m} \quad (2)$$

Unités :  $v_M$  en moles.  $s^{-1}.g^{-1}$   
 $D_M$  en moles.  $s^{-1}$   
 $m$  en g

En fait, nous avons accès au débit total  $D_T$  et par analyse chromatographique à la fraction molaire du produit  $M$  ; le débit  $D_M$  est relié à ces grandeurs par l'équation :

$$D_M = D_T \times \frac{P_M}{P_T} \quad (3)$$

Unités :  $P_M$  en torr ;  $P_T = 760$  torr.

Si nous exprimons le débit  $D_T$  en  $ml.s^{-1}$ , l'équation (3) s'écrit alors :

$$D_M = D_T \times \frac{P_M}{P_T} \times \frac{273}{T} \times \frac{1}{22.400} \quad (4)$$

$T$  désigne la température ambiante à laquelle est mesurée le débit.

L'équation (2) devient :

$$v_M = D_T \times \frac{P_M}{P_T} \times \frac{273}{T} \times \frac{1}{22.400} \times \frac{1}{m} \quad (5)$$

En général  $v_M$  est une vitesse moyenne ; car le taux de conversion est rarement le même dans toute la masse catalytique.

Si nous disposons d'un volume important de catalyseur avec un taux de transformation appréciable, le solide va travailler de manière très différente suivant sa position dans la charge. Les pressions partielles de réactifs et de produits évolueront régulièrement depuis l'entrée jusqu'à la sortie du réacteur.

En fait, la vraie vitesse ne peut être observée que lorsque les conditions de pression et de température sont maintenues identiques dans tout le volume du catalyseur. Ceci est réalisé à faible taux de conversion ; dans ce cas tous les points du lit catalytique auront contribué à la réaction de la même façon.

La réaction envisagée d'oxydation du propène sur catalyseur  $MoO_3-Fe_2O_3$  fournit deux types de produits à la sortie du réacteur

- les produits d'oxydation ménagée dont le plus important est l'acroléine, les autres, en quantité plus faible, sont l'acétaldéhyde, le propanal et l'acétone.

- les produits d'oxydation complète, gaz carbonique et eau.

L'analyse et le calcul ont montré l'absence d'oxyde de carbone.

De plus, nous pouvons signaler la présence de réactions secondaires telles que condensation conduisant au benzène ou hydratation conduisant à l'alcool isopropylique.

## A - ETUDES PRELIMINAIRES

Avant d'aborder la cinétique proprement dite il est indispensable d'effectuer un certain nombre d'expériences :

- Déterminer la vitesse sans catalyseur ;
- Etudier la stabilité du catalyseur ;
- Vérifier l'absence de diffusion.

Dans ce qui suit les mesures de vitesse portent sur l'apparition d'une part du gaz carbonique, d'autre part de l'acroléine.

### 1) Réaction sans catalyseur

Pour savoir si dans la suite de nos expériences, nous devons tenir compte de la réaction homogène, nous avons réalisé quelques essais en l'absence de catalyseur dans les conditions suivantes :

$$\begin{array}{ll} P_{O_2} = 112 \text{ torr} & T = 340^\circ C \\ P_{C_3H_6} = 200 \text{ torr} & \text{Débit} = 83 \text{ ml. mn}^{-1} \\ P_{N_2} = 448 \text{ torr} & \end{array}$$

Nous constatons l'absence de tout produit d'oxydation et même de cracking.

L'importance de la réaction homogène en phase gazeuse est donc nulle, et par conséquent la vitesse enregistrée en présence de catalyseur caractérise uniquement l'activité de nos solides.

## 2) Etude de la stabilité

L'étude cinétique de la réaction n'est possible que lorsque l'activité du solide demeure suffisamment constante pendant toute la durée des expériences. L'examen de l'évolution de l'activité au cours du temps s'avère nécessaire. Dans ce but, nous avons suivi les variations des vitesses d'apparition des produits : gaz carbonique, eau, acétone et acroléine.

Les conditions de réaction sont les suivantes :

|                                 |                                    |
|---------------------------------|------------------------------------|
| $P_{O_2} = 112 \text{ torr}$    | $T = 340^\circ\text{C}$            |
| $P_{C_3H_6} = 200 \text{ torr}$ | Débit = $83 \text{ ml.mn}^{-1}$    |
| $P_{N_2} = 448 \text{ torr}$    | $m = 100 \text{ mg de catalyseur}$ |

Le solide utilisé est celui caractérisé par  $R = 1,5$ .

Nous constatons que le catalyseur qui a subi un traitement préalable sous air à  $340^\circ\text{C}$  pendant 12 h est immédiatement en équilibre, son activité reste constante pendant plusieurs jours. Les vitesses d'apparition de l'acroléine et du gaz carbonique sont respectivement égales à  $11,2 \times 10^{-8}$  et  $21,4 \times 10^{-7} \text{ moles.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$ .

De plus, il nous a semblé intéressant de faire varier les conditions de prétraitement. Ainsi le catalyseur est réduit pendant 12 h à  $340^\circ\text{C}$  sous 760 torr de propène, puis la réaction est effectuée comme ci-dessus. Nous observons sur la figure 8 que l'activité est totalement retrouvée au bout de 30 mn pour l'acroléine et de 1h 30 pour le gaz carbonique. La réduction imposée au solide est donc réversible et sa réoxydation se fait rapidement.

### Remarque :

Il est cependant indispensable d'attendre l'état stationnaire avant d'effectuer une mesure cinétique significative lorsque nous faisons varier les pressions des réactifs. Comme nous le verrons par la suite, chaque mélange, propène-azote-oxygène, caractérise un état du solide que nous devons atteindre avant toute mesure d'activité catalytique.

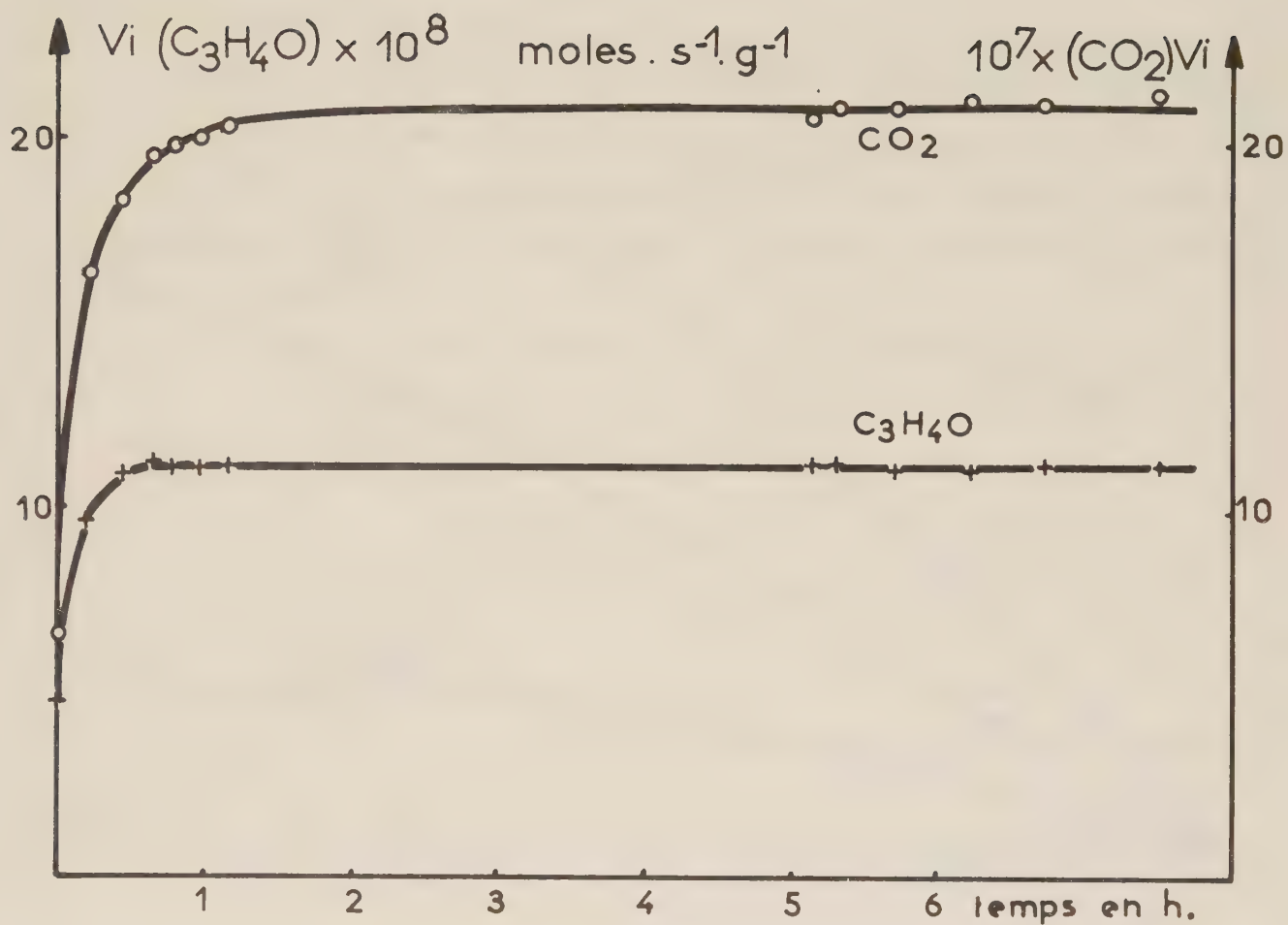


Figure 8 : Mise en équilibre du catalyseur après réduction de celui-ci par le propène pendant 12 heures.

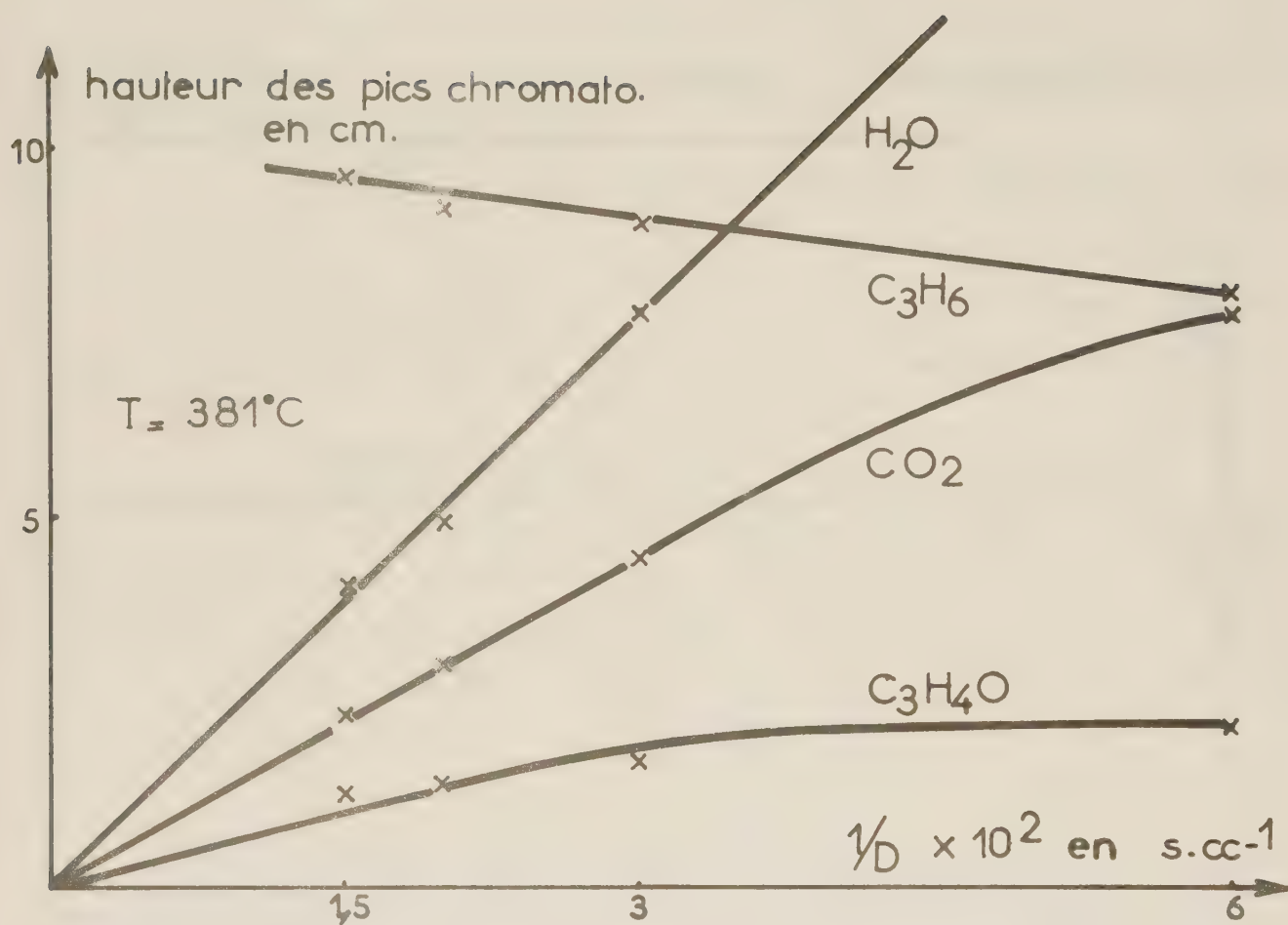


Figure 9 : Etude de la diffusion externe : Influence du temps de contact sur la réaction catalytique.

### 3) Etude de la diffusion

Notre but n'est pas d'étudier une cinétique de diffusion, mais bien la cinétique de la réaction d'oxydation, en conséquence, avant d'effectuer les mesures, nous devons nous assurer que le catalyseur ne travaille pas dans un régime diffusionnel. Pour cela nous déterminons le domaine dans lequel les gradients de concentration et de température entre la phase gazeuse et la surface du grain sont négligeables (43-44).

L'absence de diffusion externe entre la surface géométrique apparente de la masse catalytique et la phase gazeuse, de diffusion intergranulaire et intragranulaire est mise en évidence par trois séries d'expériences :

- Vitesse en fonction du débit des réactifs
- Vitesse en fonction de la masse de catalyseur
- Calcul du coefficient de Weisz.

#### a) Diffusion externe

L'enceinte réactionnelle est thermorégularisée à 381°C. Les pressions de propène et d'oxygène sont maintenues constantes et égales respectivement à 110 et 130 torr pour les différentes expériences, seul le débit global est modifié. La gamme de débit retenue s'étend de 17 à 66 ml.mn<sup>-1</sup>. Les résultats sont représentés sur la figure 9 dans laquelle nous traçons les hauteurs des pics chromatographiques, grandeur proportionnelle au nombre de moles formées, en fonction de l'inverse du débit, grandeur proportionnelle au temps de contact.

L'examen des différentes courbes montre que pour des valeurs de  $1/D$  faibles et inférieures à  $3 \times 10^{-2}$  mn.ml<sup>-1</sup>, les vitesses d'apparition des produits : eau, gaz carbonique, acroléine, sont constantes. Dans ces conditions, la diffusion d'une part des molécules de réactifs vers la surface du catalyseur, d'autre part des molécules de produits vers la phase gazeuse n'est pas limitative.

Pour être à l'abri des effets de la diffusion externe, toutes les études d'activité catalytique sont exécutées à une température plus basse, 349°C, pour la comparaison des différents solides et, 340°C, pour l'étude cinétique, et à un débit de gaz vecteur plus élevé, environ

83 ml.mn<sup>-1</sup>. La vitesse de diffusion n'est pas affectée par une diminution de la température, par contre, la vitesse de la réaction chimique décroît considérablement et devient l'étape limitative.

En outre, l'allure des courbes de formation des produits est en faveur de deux réactions parallèles, l'une pour la formation d'acroléine, l'autre de gaz carbonique.

#### b) Diffusion intergranulaire

Nous avons fait varier la masse de catalyseur de 50 mg à 200 mg en maintenant le débit global constant et égal à 83 ml.mn<sup>-1</sup>. Les conditions de réaction sont celles utilisées dans le paragraphe concernant la stabilité du catalyseur et rappelées sur la figure 10.

Nous distinguons deux parties dans les courbes relatives soit au gaz carbonique, soit à l'acroléine :

- la première partie linéaire jusqu'à 120 mg indique que l'activité est proportionnelle à la masse de solide. Dans cette zone nous pouvons affirmer que les transferts ne sont pas l'étape déterminante de la réaction.

- la seconde partie avec une concavité tournée vers l'axe des ordonnées montre que la réaction d'oxydation s'accélère considérablement, ce qui correspond à des échauffements locaux du catalyseur. Des échauffements de 4 à 5°C sont observés lors de l'introduction des réactifs sur le solide. Nous ne pouvons pas travailler dans ce domaine où l'effet exothermique est trop important.

Dans toutes les études qui vont suivre, nous utiliserons donc une masse de 100 mg de catalyseur, pour laquelle les effets de la diffusion intergranulaire sont négligeables.

#### c) Diffusion intragranulaire

Deux méthodes sont à notre disposition pour déterminer le domaine de diffusion intragranulaire : l'une consiste à modifier le catalyseur en le broyant et à vérifier que la vitesse est indépendante de la granulométrie du solide ; l'autre, mathématique, est basée sur le calcul du coefficient de WEISZ (45). Compte tenu que le catalyseur est une poudre fine, nous utilisons seulement cette dernière méthode.

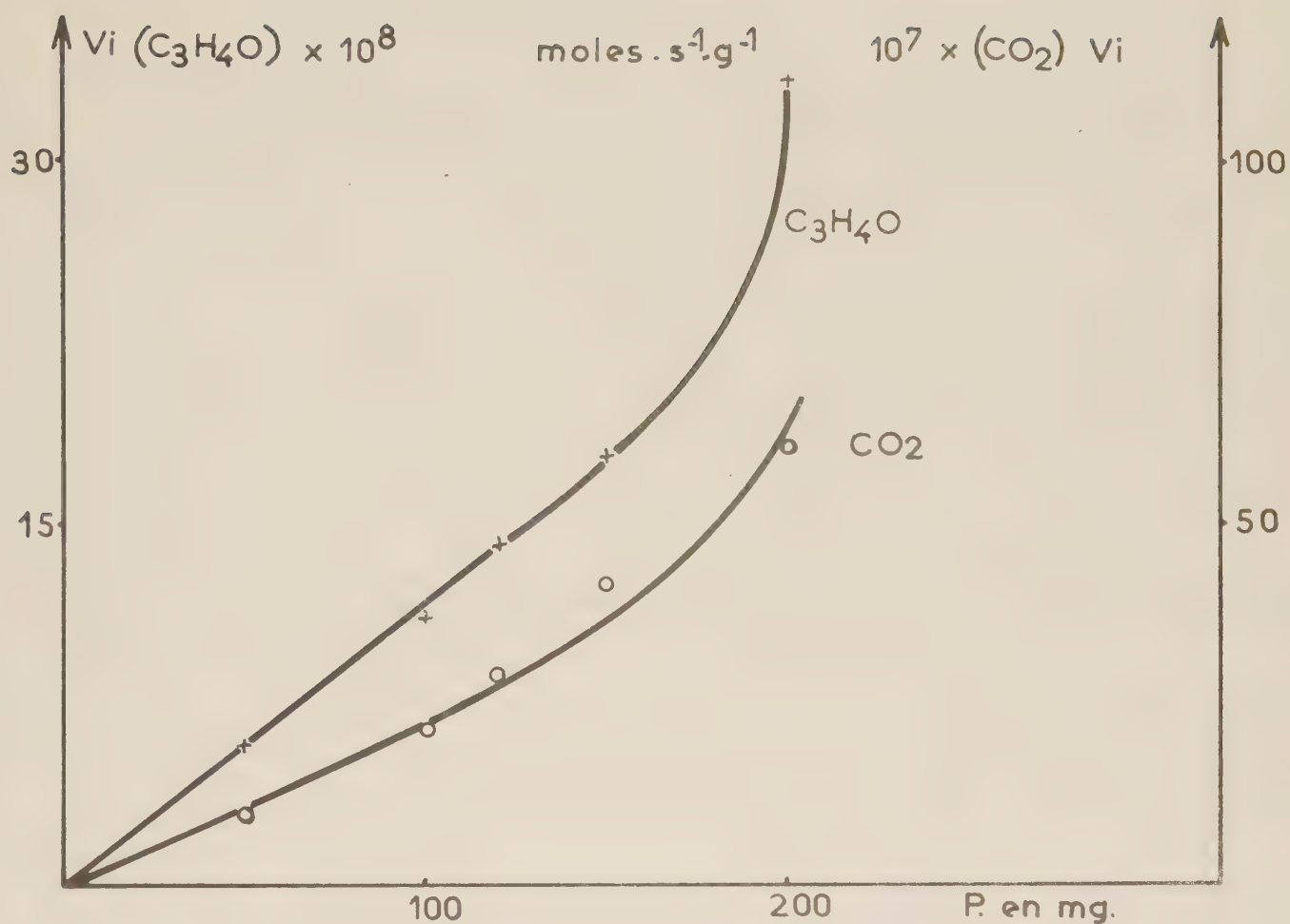


Figure 10 : Etude de la diffusion intergranulaire : Influence de la masse de catalyseur sur la vitesse de réaction. Conditions opératoires

$P_{\text{C}_3\text{H}_6}$  200 torr,  $P_{\text{O}_2}$  112 torr,  $P_{\text{N}_2}$  448 torr,  $T = 44^\circ\text{C}$



Dans un système catalytique la vitesse observée,  $\frac{dN}{dt}$ , diffère de la vitesse de la réaction donnée par la cinétique chimique,  $\frac{dn}{dt}$ , par un facteur,  $\eta$ , qui exprime le degré d'inhibition de transfert.

$$\frac{dN}{dt} = \eta \frac{dn}{dt} = \eta k f(c_i) \quad (1)$$

$\eta$  est aussi désigné comme le facteur d'utilisation du catalyseur : c'est une fonction  $\eta = f(\phi)$  d'une quantité sans dimension

$$\phi = R \sqrt{k/Deff} c_i^{n-1} \quad (2)$$

où  $n$  est l'ordre de la réaction.

Comme il est plus facile d'avoir accès à la vitesse observée qu'à la constante  $k$  correspondante, par combinaison des expressions (1) et (2),  $k$  est éliminé et nous obtenons :

$$\eta (f(\eta))^2 = \frac{dN}{dt} \frac{1}{c} \frac{R^2}{Deff} \quad (3)$$

WEISZ (46) a montré l'absence de diffusion dans un solide poreux lorsque l'expression (3) a une valeur inférieure à 0,6.

Au moyen de quatre propriétés du système facilement accessibles : vitesse de réaction, concentration externe du réactif, taille de la particule solide et diffusivité effective, les effets de diffusion peuvent être calculés.

Notre solide de faible surface ( $9 \text{ m}^2$ ) entre dans la catégorie des solides à pores larges, nous pouvons lui attribuer un coefficient de diffusivité effective compris entre  $10^{-2}$  et  $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Le rayon moyen d'une particule de catalyseur est de  $10^{-2} \text{ cm}$ , la vitesse est égale à  $0,9 \times 10^{-6} \text{ mole} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ , enfin, la concentration en propène pour cette vitesse vaut  $5,2 \times 10^{-6} \text{ mole} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

L'équation (3) prend dans ce cas une valeur de  $1,8 \times 10^{-3}$ . Dans ces conditions le catalyseur suit le régime chimique.

B - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION DU PROPENE  
SUR LE CATALYSEUR  $\text{Mo/Fe} = 1,5$ .

Cette étude a été réalisée avec un réacteur à faible taux de conversion, grâce auquel nous pouvons suivre séparément l'influence des réactifs et des produits en les introduisant les uns après les autres à des pressions connues. Ainsi, nous n'agissons que sur un paramètre à la fois et dans des domaines de concentration aussi grands que l'on veut. Ceci permet de déterminer l'ordre par rapport à chaque constituant du mélange réactionnel.

Les résultats cinétiques portent sur les vitesses d'apparition des deux produits, acroléine et gaz carbonique. A  $340^{\circ}\text{C}$  avec un débit global de  $83 \text{ ml.mn}^{-1}$  et une masse de catalyseur de 100 mg, le taux de transformation est inférieur à 1 %.

1) Influence des pressions de propène et d'oxygène

a) Travail expérimental

Cette étude (47) est réalisée en faisant varier séparément les pressions des deux réactifs. La réaction est effectuée à la pression atmosphérique dans les domaines suivants :

Oxygène : 11 à 112 torr

Propène : 18 à 200 torr

Azote : complément à 760 torr

Pour l'acroléine les figures 11 et 12 rassemblent les résultats obtenus d'une part pour l'influence du propène à pressions d'oxygène constantes, d'autre part, pour l'influence de l'oxygène à pressions de propène constantes.

Pour le gaz carbonique, le même type de figure 13 et 14 est obtenu.

L'examen de ces graphes montre que :

- les courbes relatives à la vitesse de formation de l'acroléine sont qualitativement semblables à celles représentant la vitesse de production du gaz carbonique. L'ordre par rapport à l'un des réactifs évolue en fonction de la pression de l'autre ; les deux valeurs extrêmes sont

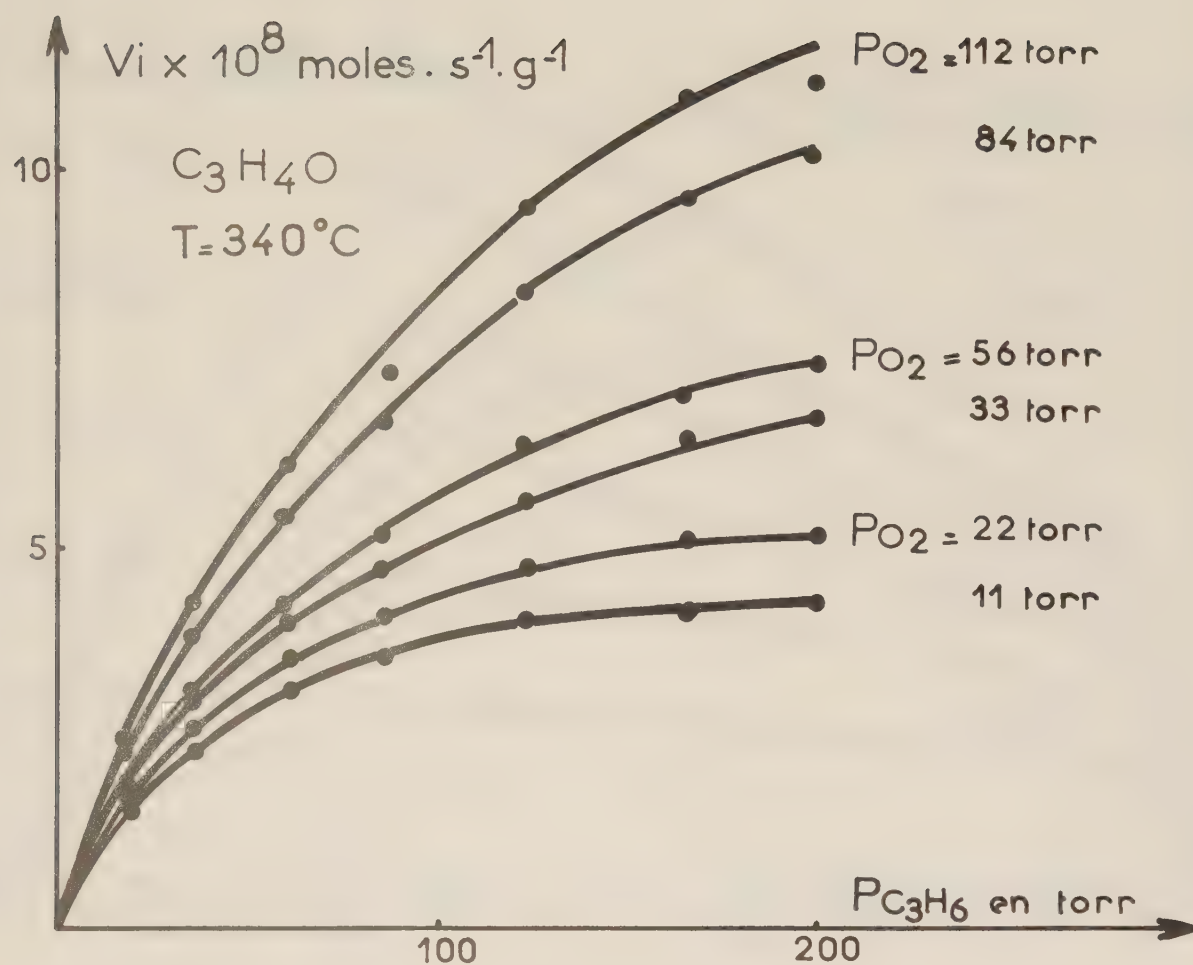


Figure 11 : Influence de la pression de propène sur la vitesse de formation de l'acroléine.

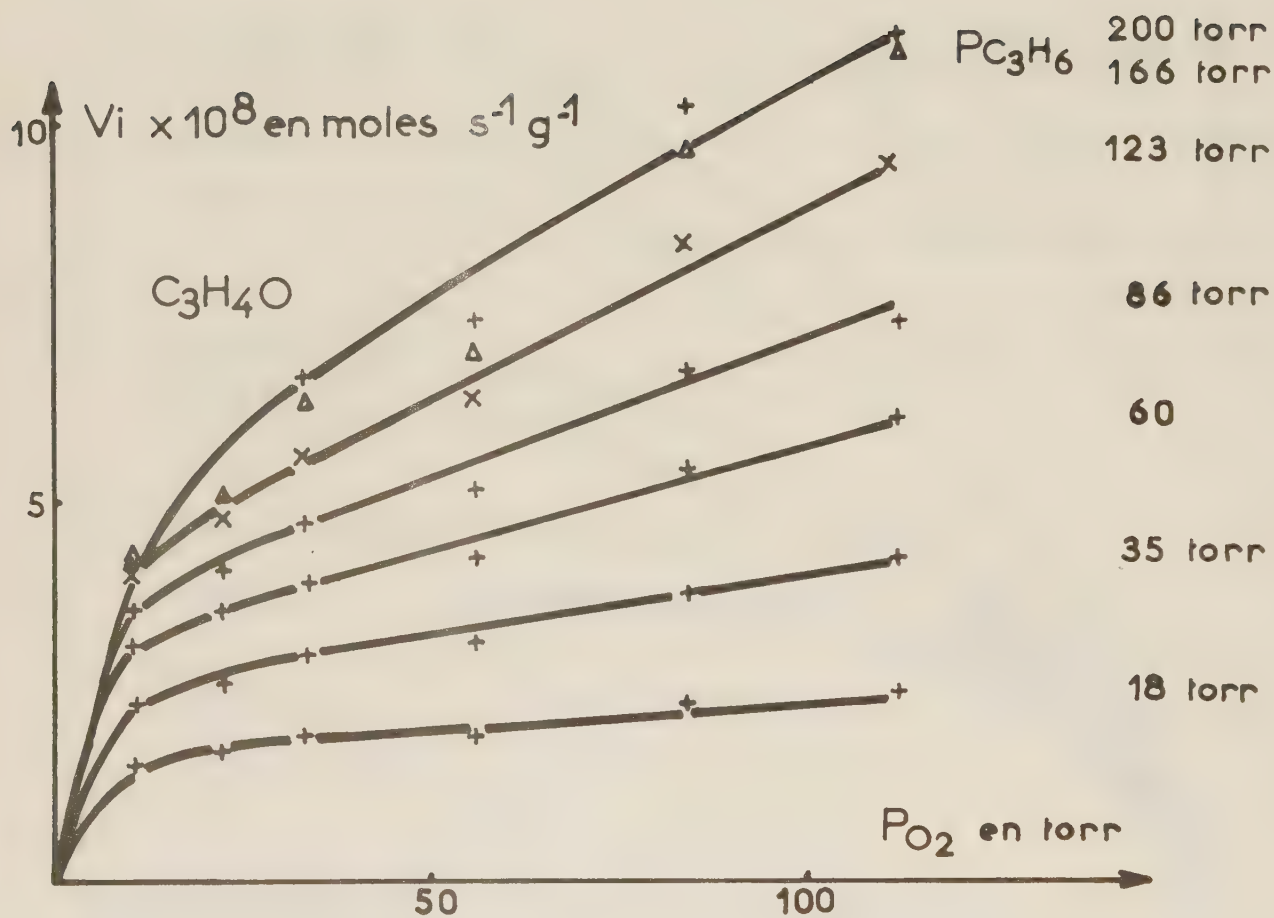


Figure 12 : Influence de la pression d'oxygène sur la vitesse de formation de l'acroléine.

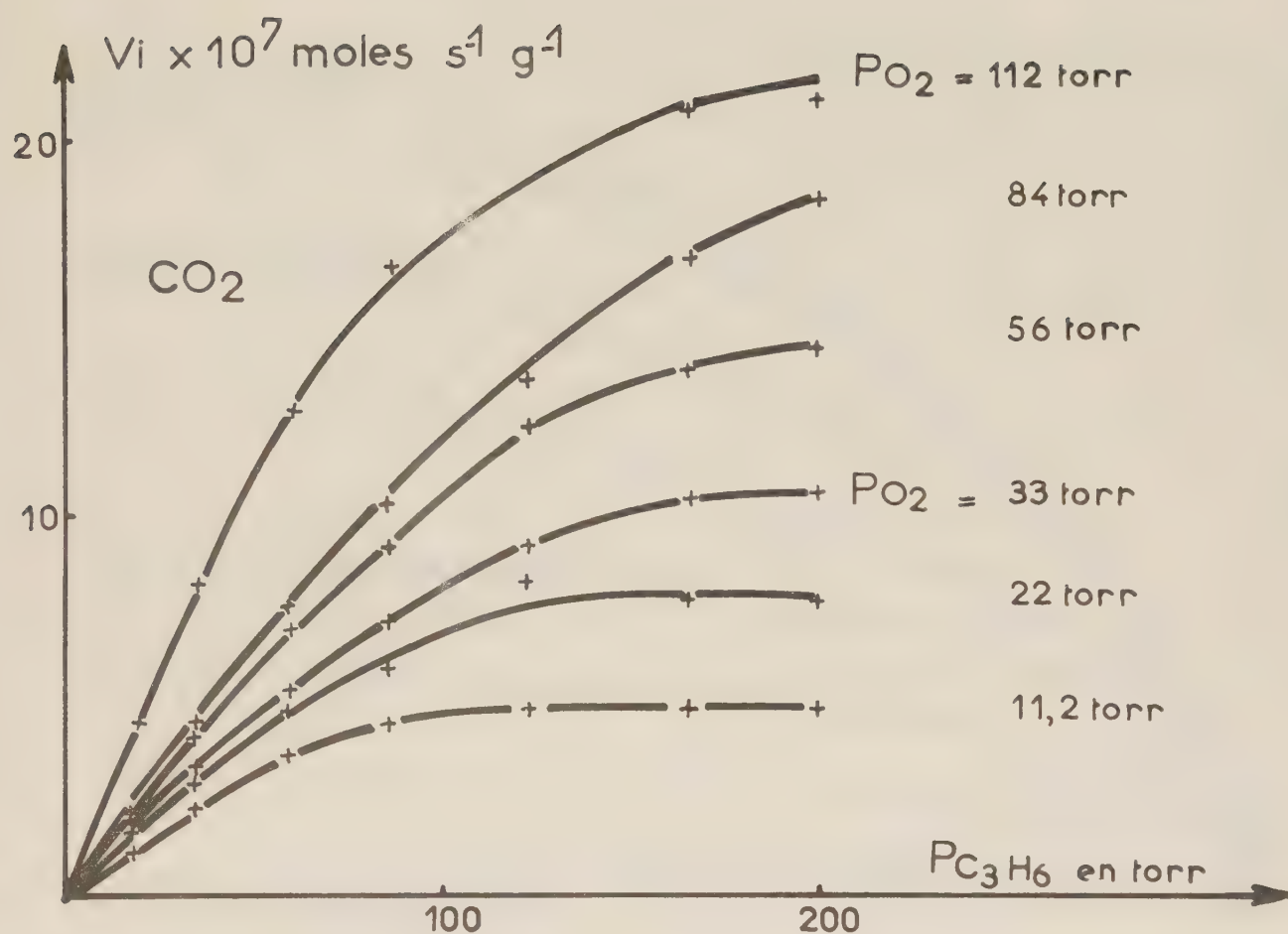


Figure 13 : Influence de la pression de propène sur la vitesse de formation du gaz carbonique.

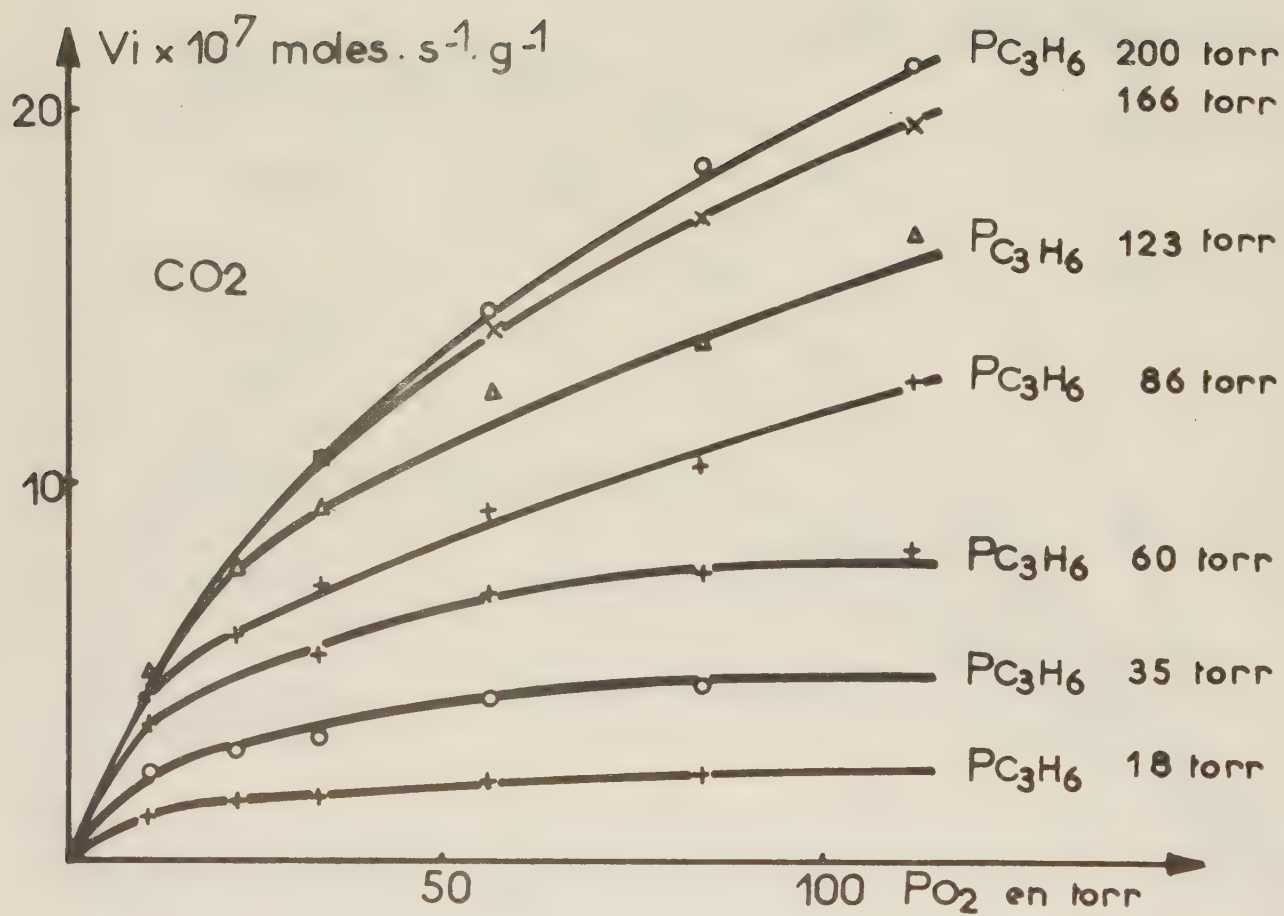


Figure 14 : Influence de la pression d'oxygène sur la vitesse de formation du gaz carbonique.

0 et 0,5 pour l'oxygène, 0 et 1 pour le propène.

- dans les mêmes conditions de pression la vitesse de production de gaz carbonique est environ 20 fois plus importante que la vitesse de production d'acroléine. Ceci prouve que le catalyseur est peu sélectif. Cette sélectivité est de l'ordre de 12 % pour l'acroléine.

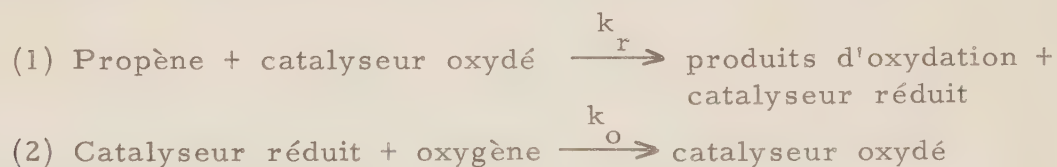
#### b) Mécanisme et conclusions

De nombreux résultats de catalyse hétérogène sont interprétés avec succès par le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood-dans lequel trois étapes sont distinguées : adsorption sur un ou deux types de sites, réaction à la surface du catalyseur, enfin désorption des produits - ou par le mécanisme de Rideal - dans lequel la réaction se déroule entre une phase adsorbée et la phase gazeuse. Dans notre cas il est impossible d'appliquer l'un d'eux, pour expliquer les courbes obtenues.

Le schéma de réaction dit de l'état stationnaire d'adsorption de l'oxygène a été proposé par MARS et VAN KREVELEN (48) pour l'oxydation des hydrocarbures aromatiques ; d'autres auteurs (14, 49 et 50) l'ont appliqué dans le cas de l'oxydation du méthanol en formol sur molybdate de fer ; il rend compte assez bien de nos résultats expérimentaux.

Cette hypothèse admet qu'un état stationnaire du recouvrement en oxygène s'établit à la surface du catalyseur.

L'oxydation du propène peut être schématisée par les deux étapes suivantes :



La vitesse de la première étape peut être exprimée mathématiquement sous la forme

$$v_r = k_r P_{C_3H_6}^\theta \quad (3)$$

en supposant que la réduction est proportionnelle à la pression du propène et au recouvrement  $\theta$  par l'oxygène et que la surface est énergétiquement homogène.

Par contre, la vitesse de la deuxième étape, la réoxydation de la surface réduite, peut être considérée comme étant proportionnelle à une certaine puissance de la pression partielle de l'oxygène et à la surface du catalyseur non couverte par l'oxygène .

$$v_o = k_o P_{O_2}^n (1-\theta) \quad (4)$$

A l'état stationnaire nous pouvons écrire l'égalité des vitesses de réduction et d'oxydation :

$$v_r = v_o$$

soit

$$k_r P_{C_3H_6}^\theta = k_o P_{O_2}^n (1-\theta)$$

et nous pouvons tirer

$$\theta = k_o \frac{P_{O_2}^n}{k_r P_{C_3H_6} + k_o P_{O_2}^n} \quad (5)$$

En combinant les relations (3) et (5), nous trouvons pour la vitesse de la réaction :

$$v = \frac{k_o P_{O_2}^n k_r P_{C_3H_6}}{k_r P_{C_3H_6} + k_o P_{O_2}^n}$$

Cette équation peut aussi s'écrire sous une forme linéaire

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_r P_{C_3H_6}} + \frac{1}{k_o P_{O_2}^n} \quad (7)$$

Notons que cette formulation implique que  $k_r$  et  $k_o$  soient indépendants de  $\theta$ , donc du degré de réduction superficielle du solide. Nous verrons plus loin que cette hypothèse n'est qu'une approximation de la réalité.

Afin de vérifier une telle équation, nous traçons à partir des résultats expérimentaux les courbes  $1/v = f(1/P)$ . Il nous reste à préciser la valeur de l'exposant  $n$ . Il semble logique d'envisager comme valeur de  $n$ , soit 1 qui correspond à une adsorption moléculaire, soit

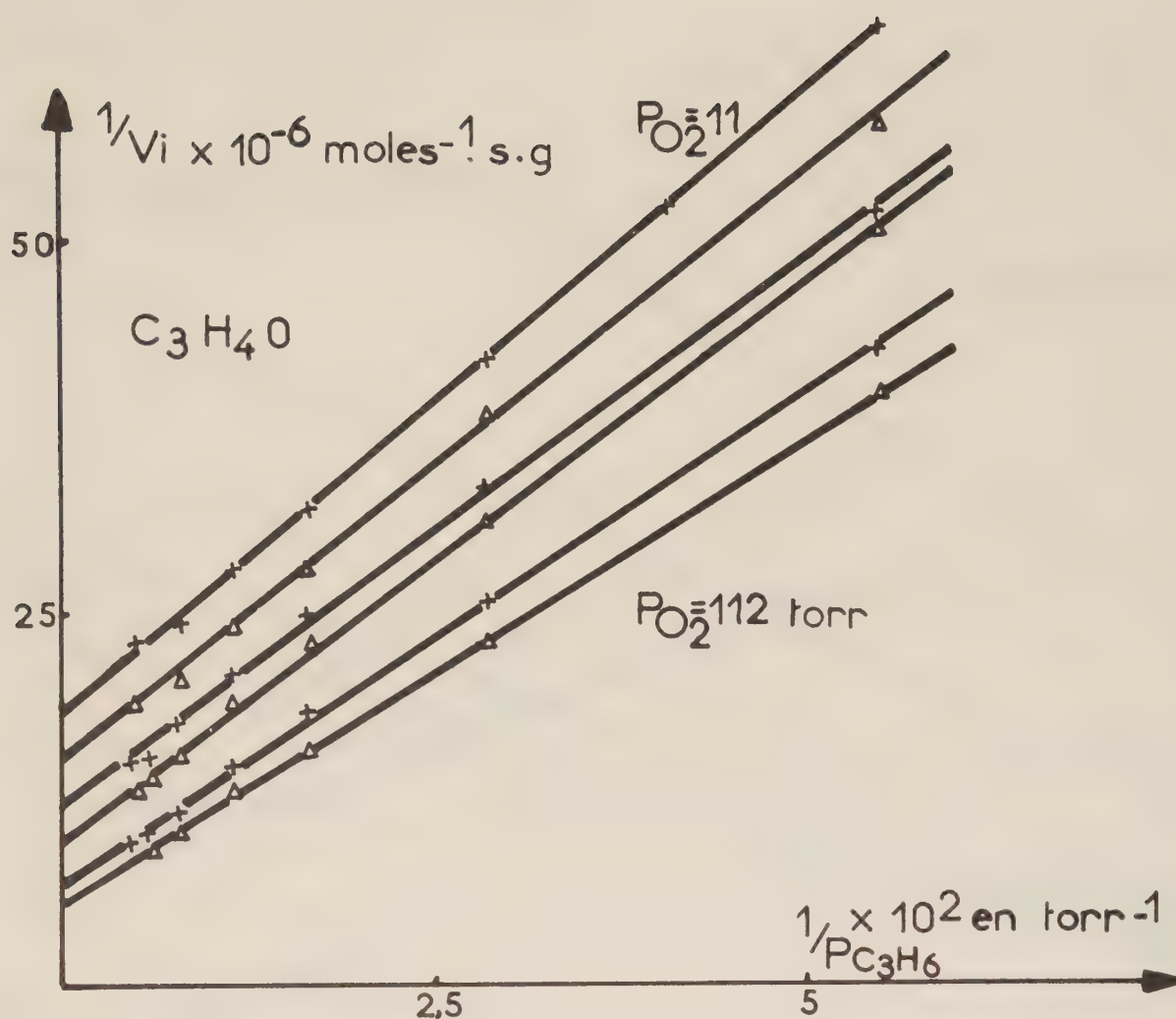


Figure 15 : Transformée linéaire de l'équation cinétique pour les vitesses de formation de l'acroléine. - Variable :  $1/\text{pression de propène}$ .  
 - Paramètre : pression d'oxygène.

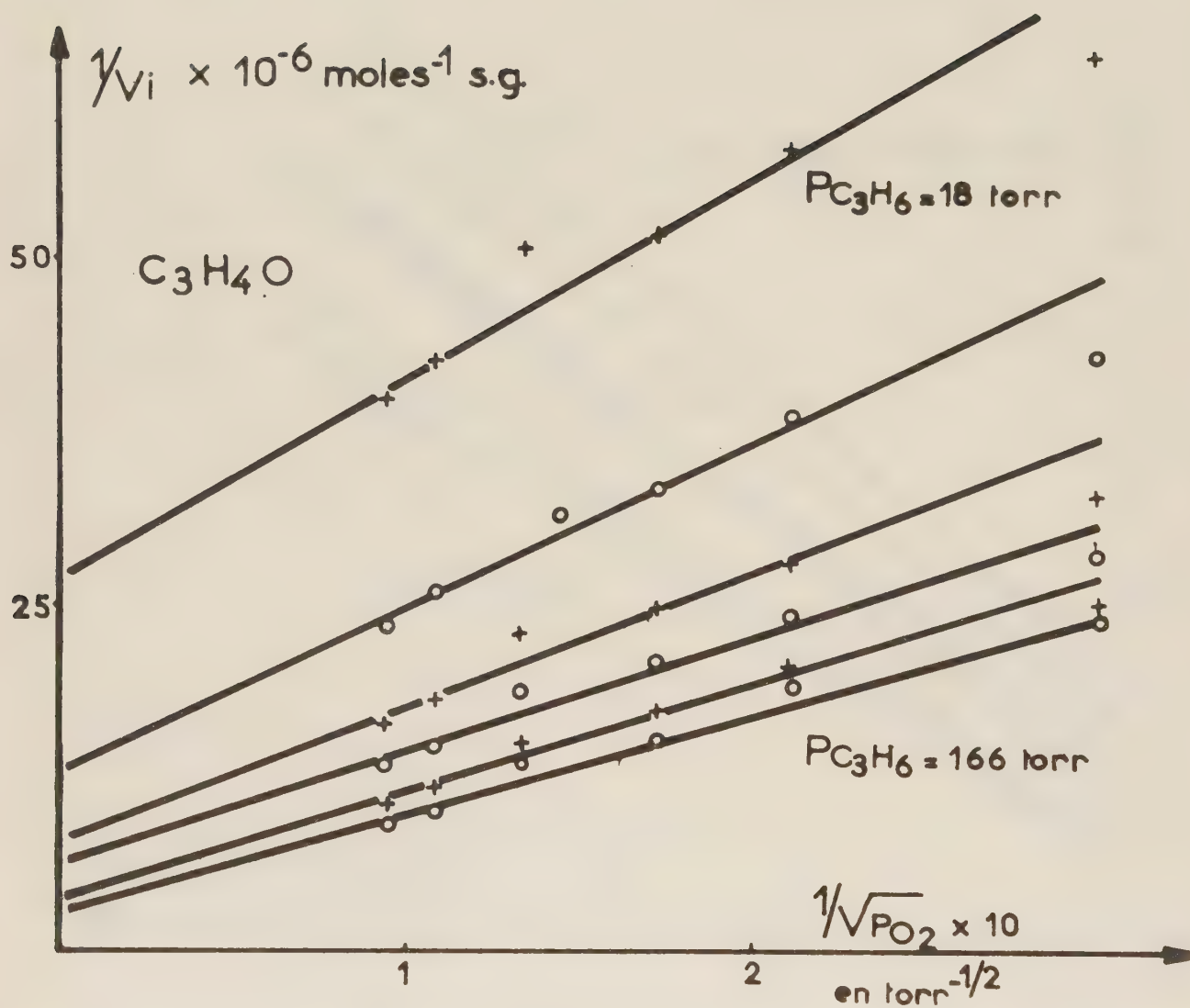


Figure 16 : Transformée linéaire de l'équation cinétique pour les vitesses de formation de l'acroléine. - Variable :  $1/\sqrt{\text{pression d'oxygène}}$ . - Paramètre : pression de propène.

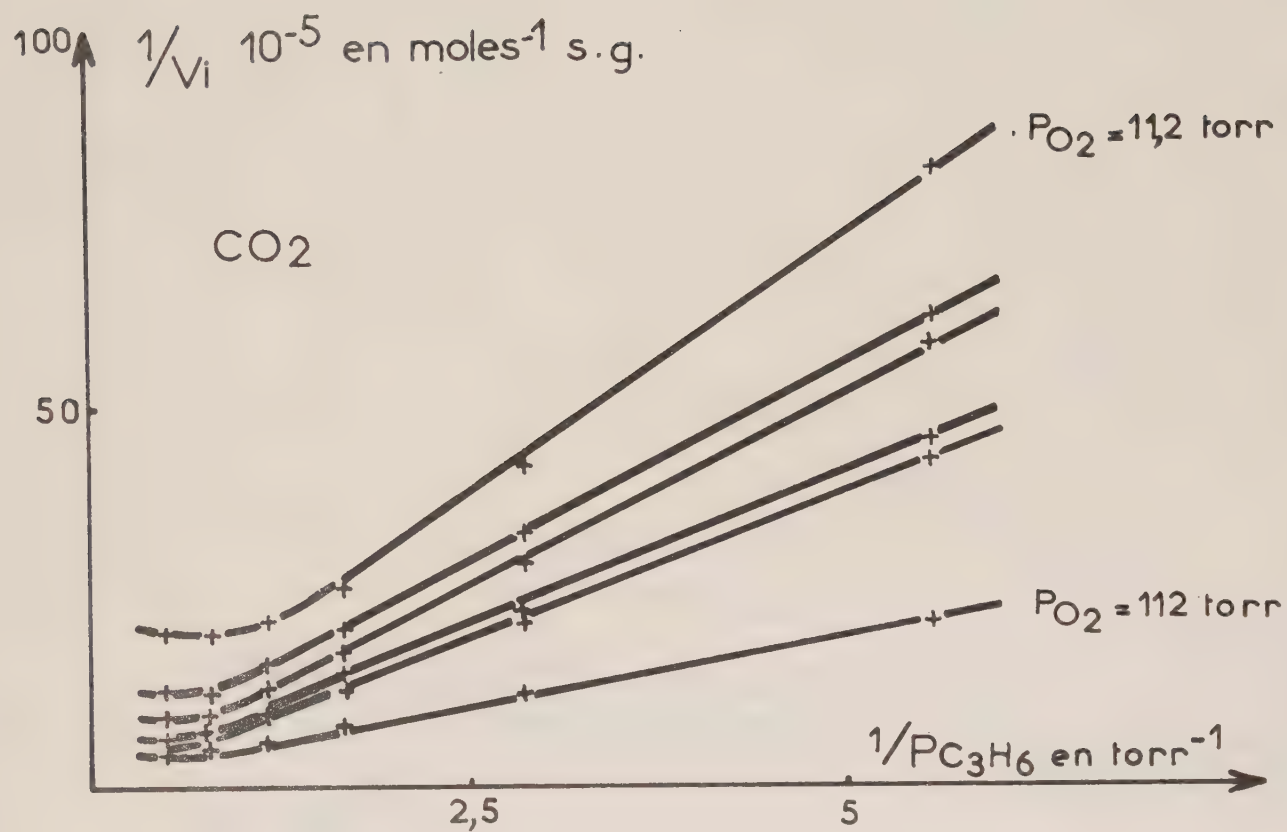


Figure 17 : Transformée linéaire de l'équation cinétique pour les vitesses de formation du gaz carbonique. - Variable :  $1/P$  pression de propène. - Paramètre : pression d'oxygène.

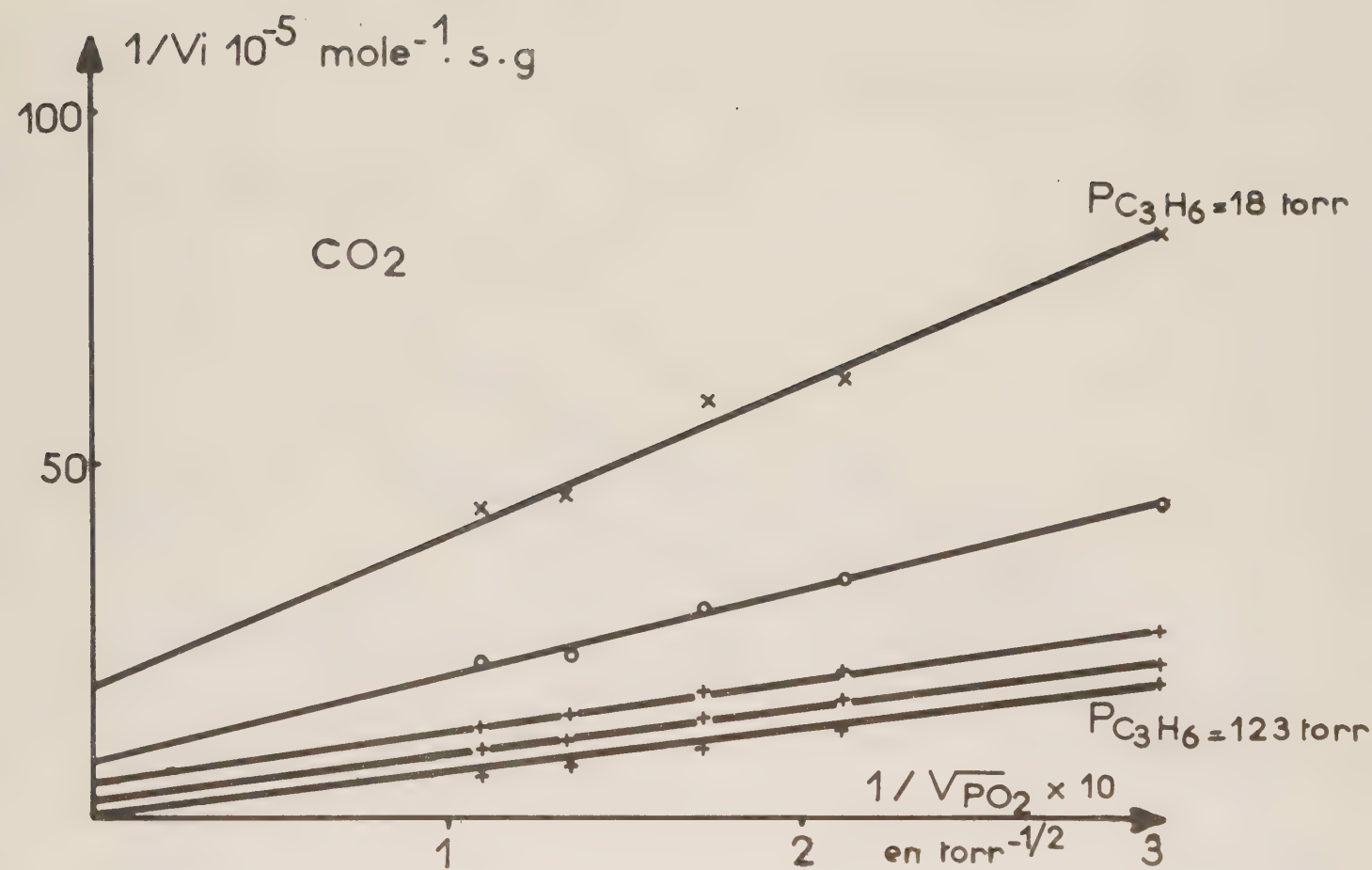


Figure 18 : Transformée linéaire de l'équation cinétique pour les vitesses de formation du gaz carbonique. - Variable :  $1/\sqrt{\text{pression d'oxygène}}$ . - Paramètre : pression de propène.

TABLEAU Va

Acroléine

| Valeurs tirées des courbes<br>$1/v_i = f(1/\sqrt{P_{O_2}})$ pour les différentes<br>valeurs du paramètre $P_{C_3H_6}$ |       |                                 | Valeurs tirées des courbes<br>$1/v_i = f(1/P_{C_3H_6})$ pour les différentes<br>valeurs du paramètre $P_{O_2}$ |       |                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------------------------|
| $P_{C_3H_6}$                                                                                                          | $k_o$ | $k_r$<br>( $P_{O_2} = \infty$ ) | $P_{O_2}$                                                                                                      | $k_r$ | $k_o$<br>( $P_{C_3H_6} = \infty$ ) |
| 166                                                                                                                   | 14,6  | 2,08                            | 112                                                                                                            | 1,59  | 16,9                               |
| 123                                                                                                                   | 13,2  | 2,26                            | 84                                                                                                             | 1,5   | 17,1                               |
| 86                                                                                                                    | 12,2  | 1,9                             | 56                                                                                                             | 1,34  | 14,1                               |
| 60                                                                                                                    | 11,4  | 2,08                            | 33                                                                                                             | 1,35  | 14,5                               |
| 35                                                                                                                    | 8,7   | 2,2                             | 22                                                                                                             | 1,26  | 14,1                               |
| 18                                                                                                                    | 7,1   | 2,08                            | 11                                                                                                             | 1,18  | 16,6                               |

TABLEAU Vb

Gaz Carbonique

| Valeurs tirées des courbes<br>$1/v_i = f(1/\sqrt{P_{O_2}})$ pour les différentes<br>valeurs du paramètre $P_{C_3H_6}$ |       |                                 | Valeurs tirées des courbes<br>$1/v_i = f(1/P_{C_3H_6})$ pour les différentes<br>valeurs du paramètre $P_{O_2}$ |       |                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------------------------|
| $P_{C_3H_6}$                                                                                                          | $k_o$ | $k_r$<br>( $P_{O_2} = \infty$ ) | $P_{O_2}$                                                                                                      | $k_r$ | $k_o$<br>( $P_{C_3H_6} = \infty$ ) |
| 123                                                                                                                   | 1600  | 81                              | 112                                                                                                            | 25    | 630                                |
| 86                                                                                                                    | 1550  | 46                              | 84                                                                                                             | 12,7  | 680                                |
| 60                                                                                                                    | 1430  | 32                              | 56                                                                                                             | 12,6  | 830                                |
| 35                                                                                                                    | 830   | 35                              | 33                                                                                                             | 9,8   | 900                                |
| 18                                                                                                                    | 470   | 29                              | 22                                                                                                             | 9,6   | 520                                |
|                                                                                                                       |       |                                 | 11                                                                                                             | 7,6   | 490                                |

REMARQUE : Les constantes  $k_o$  et  $k_r$  sont exprimées respectivement en  $\text{moles} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1/2} \cdot 10^{-9}$  et en  $\text{moles} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1} \cdot 10^{-9}$  ; l'unité de pression des réactifs, oxygène et propène, est le torr.



0,5 qui correspond à une adsorption dissociative de l'oxygène. Ce n'est que pour  $n = 0,5$  que la transformée linéaire est vérifiée dans les domaines assez larges de pression d'oxygène.

Les courbes  $1/v = f(1/P_{C_3H_6})$  et  $1/v = f(1/\sqrt{P_{O_2}})$

sont représentées sur les figures 15 et 16 pour la réaction de formation de l'acroléine et sur les figures 17 et 18 pour le gaz carbonique.

- Pour l'acroléine, la linéarité est obtenue pour toutes les pressions de réactifs utilisées, c'est-à-dire, de 18 à 200 torr pour le propène et de 11 à 112 torr pour l'oxygène. Ces droites ne sont pas parallèles, leurs coefficients angulaires qui caractérisent les constantes de vitesse évoluent en fonction de la pression des réactifs.

- Dans le cas du gaz carbonique la figure 17 montre que l'équation (7) n'est valable que pour des pressions de propène inférieures ou égales à 86 torr. Pour des pressions supérieures à cette valeur la loi de vitesse admettant l'état stationnaire d'adsorption de l'oxygène ne peut plus s'appliquer. Pour expliquer ces écarts en fonction de la pression, nous pouvons supposer que nous avons un changement de mécanisme, c'est-à-dire que la réduction devenant plus rapide, l'étape d'oxydation régit la vitesse globale. Dans la figure 18, la loi (7) est parfaitement vérifiée pour toutes les pressions d'oxygène envisagées.

Enfin, nous remarquons dans les deux figures 17 et 18 que les coefficients angulaires des droites varient de façon continue avec les pressions de réactifs.

Les valeurs des constantes  $k_o$  et  $k_r$  sont calculées à partir des deux types de transformée linéaire, à pressions de propène ou d'oxygène constantes, à l'aide soit des pentes des droites, soit des ordonnées à l'origine, c'est-à-dire à pression infinie de réactif. Ces valeurs sont rassemblées dans les tableaux Va et Vb.

L'examen de ces tableaux montre que pour un même produit les deux séries de constantes  $k_o$  et  $k_r$  sont du même ordre de grandeur ; les valeurs pour le gaz carbonique sont plus élevées que pour l'acroléine.

De plus, on constate que la valeur de  $k_o$  obtenue à pression de

propène constante et pression d'oxygène variable diminue avec la pression de propène. Ceci peut s'interpréter par le fait que la surface est hétérogène et que  $k_o$  dépend en réalité du degré de réduction : l'augmentation de  $k_o$  avec la pression de propène traduit cette hétérogénéité, plus le catalyseur est réduit, plus l'oxydation se fait rapidement. La croissance de  $k_r$  avec la pression d'oxygène traduit le même phénomène. Cette hétérogénéité de surface est un fait qui a été souvent mis en évidence dans le cas des oxydes aussi bien par gravimétrie que par calorimétrie (51), mais son intervention dans la cinétique de réaction est cependant peu souvent mentionnée.

Les valeurs respectives des constantes  $k_r$  calculées à partir des cinétiques de formation de gaz carbonique et d'acroléine reflètent la faible sélectivité du catalyseur pour l'oxydation ménagée (12 % environ pour l'acroléine).

La comparaison des constantes  $k_o$  calculées pour chacune des réactions montre que  $k_o(\text{CO}_2)$  est environ 100 fois  $k_o(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})$ . Comme cette constante caractérise la réadsorption de l'oxygène, il semble que dans cette étape deux types d'oxygène différents interviennent pour les oxydations complète et ménagée. On peut, en effet, penser que si la même forme d'oxygène était responsable des deux réactions, les  $k_o$  calculés seraient comparables.

En conclusion, les résultats obtenus sont en faveur d'un schéma de deux réactions parallèles, l'oxydation en gaz carbonique et l'oxydation en acroléine faisant intervenir deux types différents d'oxygène que l'étude de la réduction doit permettre de préciser.



## 2) Etude de la dégradation des produits : oxydation de l'acroléine

Afin de vérifier l'hypothèse du schéma parallèle, l'oxydation de l'acroléine a été étudiée, à la pression atmosphérique, dans les mêmes conditions expérimentales que celles déjà choisies pour l'étude cinétique précédente, température  $340^\circ\text{C}$ , débit  $83 \text{ ml.mn}^{-1}$ , masse de catalyseur = 100 mg ; la vitesse d'apparition du gaz carbonique est suivie

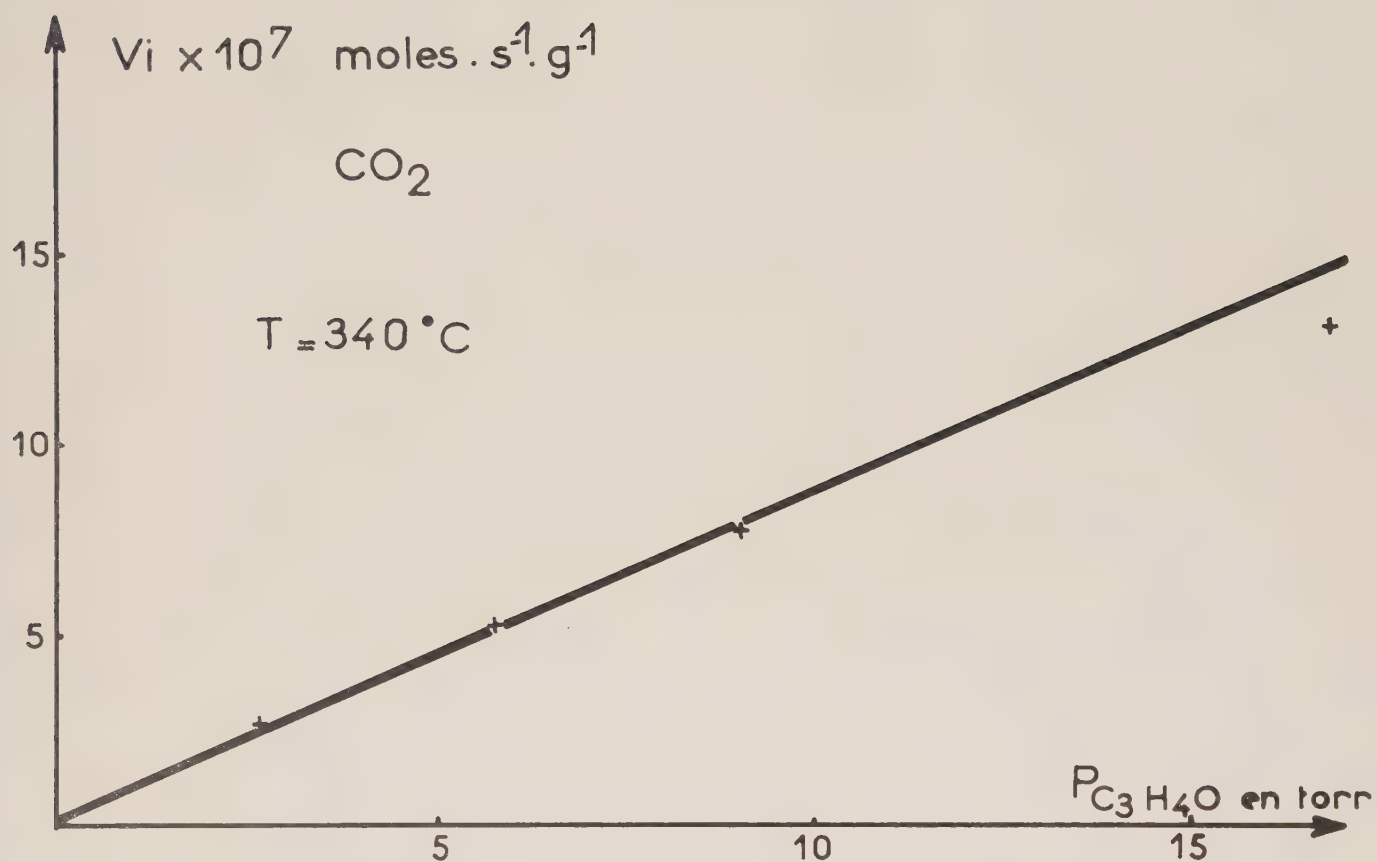


Figure 19 : Etude de la dégradation de l'acroléine en gaz carbonique :  
influence de la pression de réactif.



pour diverses pressions d'acroléine et à pression d'oxygène constante (112 torr), le complément à 760 torr est fourni par l'azote R.

La réaction est d'ordre 1 par rapport à l'acroléine entre 2,5 et 17 torr (figure 19), le taux de conversion est d'environ 15 %. Dans les conditions de la réaction d'oxydation du propène la pression d'acroléine produite (0,1 torr), est bien plus faible que celle utilisée dans cette étude. On peut estimer que l'ordre 1 sera donc conservé, et que le taux de conversion mesuré ici représente la fraction d'acroléine transformée en gaz carbonique. Cette fraction est relativement faible et ne peut rendre compte des quantités importantes de gaz carbonique obtenues expérimentalement (plusieurs torr).

En outre, nous avons remarqué que l'addition de quantités croissantes de propène n'avait aucun effet inhibiteur sur la dégradation de l'acroléine, la vitesse de formation du gaz carbonique est augmentée de la quantité observée en oxydation seule. L'oxydation en gaz carbonique du propène et de l'acroléine ne se fait donc pas sur le même type de site. Le schéma des réactions parallèles pour les oxydations complète et ménagée trouve donc une confirmation dans cette étude ; un schéma de ce type a déjà été proposé par BELOUSOV et coll. (52) dans l'oxydation du propène sur CuO à basse température (320°C) ; à 400°C les auteurs constatent un changement de mécanisme et le passage à un schéma à la fois parallèle et consécutif.

### 3) Influence de la température

L'étude de la variation de la vitesse d'un processus avec la température permet d'avoir accès à son énergie d'activation lorsque l'équation cinétique est simple.

Dans le cas général de l'état stationnaire d'adsorption de l'oxygène, la loi de vitesse relativement complexe ne fournit les valeurs de  $k_o$  et  $k_r$  qu'en passant par l'intermédiaire des transformées linéaires. En conséquence, la détermination des énergies d'activation correspondantes exigerait une étude cinétique complète à différentes températures.

Cependant l'équation de vitesse présente deux formes limites .

- à forte pression d'oxygène et faible pression de propène,  $k_r P_{C_3H_6}$  devient négligeable devant  $k_o \sqrt{P_{O_2}}$  et l'expression de la vitesse devient :

$$v = k_r P_{C_3H_6}$$

Dans ce cas la variation de la vitesse en fonction de la température s'écrit :

$$\frac{d(\text{Log } v)}{d(1/T)} = \frac{d(\text{Log } k_r)}{d(1/T)} = - E_r/R$$

L'énergie d'activation mesurée est donc l'énergie d'activation de réduction  $E_r$ .

- à forte pression de propène et faible pression d'oxygène, l'équation de vitesse s'écrit alors  $v = k_o \sqrt{P_{O_2}}$  et l'énergie d'activation mesurée correspond à l'énergie d'activation d'oxydation  $E_o$ .

#### a) Energie d'activation de réduction

Les conditions de réaction sont les suivantes :  $P_{O_2} = 560$  torr,  $P_{N_2} = 182$  torr,  $P_{C_3H_6} = 18$  torr, débit  $83 \text{ ml.mn}^{-1}$  avec des gammes de températures de  $325$  à  $360^\circ\text{C}$  pour l'acroléine et de  $380$  à  $420^\circ\text{C}$  pour le gaz carbonique ; le manque de sensibilité de la détection catharométrique utilisée pour le dosage du gaz carbonique nous impose une température de réaction plus élevée pour diminuer les erreurs commises sur la mesure des faibles vitesses.

Au moyen de l'équation d'Arrhénius nous calculons les énergies d'activation de réduction pour la formation de l'acroléine et du gaz carbonique, elles s'élèvent respectivement à  $13,5 \text{ kcal/mole}$  et  $17 \text{ kcal/mol}$ .

#### b) Energie d'activation d'oxydation

Les conditions de réaction sont les suivantes :  $P_{C_3H_6} = 200$  torr,  $P_{N_2} = 549$  torr,  $P_{O_2} = 11$  torr entre  $340$  et  $380^\circ\text{C}$ .

Les pentes des droites d'Arrhénius fournissent les énergies d'activation d'oxydation qui sont de  $31,8 \text{ kcal/mole}$  pour la formation de l'acroléine et de  $11 \text{ kcal/mole}$  pour celle du gaz carbonique.

#### c) Conclusions

La comparaison de ces différentes énergies d'activation montre que :

- celles de réduction sont assez voisines alors que celles d'oxydation diffèrent notablement ; ceci confirme la présence de deux mécanismes d'oxydation, le processus correspondant à l'acroléine est plus difficile puisqu'il exige trois fois plus d'énergie que celui du gaz carbonique.

- la sélectivité en acroléine augmente avec la température à forte pression de propène et faible pression d'oxygène alors qu'elle diminue dans le cas contraire.

#### 4) Influence des produits

Seule l'influence des réactifs a été étudiée jusqu'à présent et a permis de montrer que la réaction d'oxydation du propène sur molybdate ferrique suivait le mécanisme de l'état stationnaire d'adsorption de l'oxygène, le taux de conversion étant maintenu inférieur à 1 % de façon à pouvoir considérer la pression des produits comme faible et leur effet sur la vitesse de la réaction comme négligeable.

##### a) Acroléine

Dans l'étude de l'oxydation de l'acroléine en  $\text{CO}_2$ , nous avons remarqué que l'introduction de propène ne faisait pas varier la quantité d'acroléine transformée, la quantité de  $\text{CO}_2$  analysée correspondait bien à la somme des quantités produites dans la réaction d'oxydation du propène et dans la réaction de dégradation de l'acroléine. Il semble donc que l'acroléine n'agisse pas sur la vitesse de production de  $\text{CO}_2$ , l'apport même important d'acroléine n'a aucun effet inhibiteur ; ceci est une conséquence du schéma parallèle invoqué dans les paragraphes précédents.

##### b) Eau

L'eau se forme dans toutes les réactions d'oxydation et les auteurs se sont appliqués à étudier son influence sur leurs cinétiques.

#### ) Bibliographie

L'effet de l'eau sur les cinétiques des réactions d'oxydation est très controversé. Dans la bibliographie il est signalé que l'eau a pour effet :

- soit d'inhiber la réaction
- soit d'augmenter la sélectivité en produits d'oxydation ménagée
- soit de modifier complètement la distribution des produits
- soit encore de n'avoir aucune influence.

L'influence de l'eau sur la réaction d'oxydation du méthanol en formol en présence de molybdate de fer a fait l'objet de plusieurs études qui conduisent à des résultats en apparence contradictoires. En effet, alors que JIRU (49) constate que la réaction n'est pas altérée par l'addition de vapeur d'eau, PERNICONE (53) met en évidence l'inhibition par l'eau aux faibles pressions ; cette inhibition est expliquée par une adsorption compétitive de l'eau et de l'alcool à la surface du catalyseur. PERNICONE interprète ce désaccord par le fait que les différents résultats n'ont pas été obtenus dans les mêmes conditions de travail, l'un travaillait en présence de fortes pressions d'eau dans un réacteur à circulation, l'autre en présence de faibles pressions d'eau dans un réacteur différentiel ; à fortes pressions l'effet relatif de la vapeur d'eau devient négligeable.

Dans le cas de l'oxydation du propène de nombreux travaux ont été publiés :

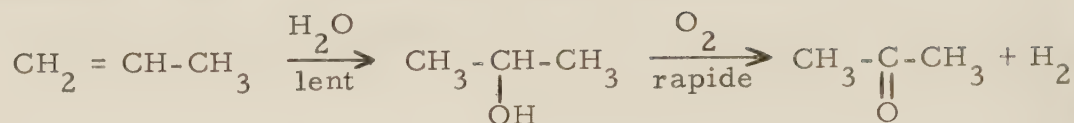
- Avec l'oxyde de cuivre déposé sur carborundum (54) la dilution des réactifs par l'eau augmente la sélectivité, ceci est dû au fait que l'eau a un effet inhibiteur vis-à-vis de la réaction d'oxydation complète. Par contre, sur le molybdate de bismuth (8) l'oxydation du propène n'est pas modifiée par l'addition de vapeur d'eau dans l'alimentation du réacteur.

- En outre, la bibliographie signale que certains solides qui fournissent l'acroléine dans la réaction d'oxydation du propène par



être représentée sous la forme :

MORO OKA (57, 58)



### β ) Travail expérimental et résultats

Nous avons pu observer ce caractère bifonctionnel, acide et oxydant, sur notre catalyseur à base d'oxydes de molybdène et de fer caractérisé par le rapport Mo/Fe = 1,5 dans l'oxydation du propène en présence de vapeur d'eau.

Une étude approfondie (59) a été faite tant sur le plan cinétique que sur le plan thermodynamique afin de déterminer si l'un des schémas proposés ci-dessus peut rendre compte de nos résultats.

La réaction est réalisée à 340°C dans un microréacteur avec un débit global de 83 ml.mn<sup>-1</sup> sur 100 mg de catalyseur ; nous avons constaté que l'introduction d'eau allant jusqu'à 22 torr ne modifie ni la vitesse d'apparition de l'acroléine, ni celle de CO<sub>2</sub>. Ainsi, la pression de l'eau ne figurera pas dans les équations cinétiques de ces deux produits. Par contre, la sélectivité est fortement modifiée en faveur de l'acétone.

La cinétique de formation de l'acétone dans cette réaction a été étudiée en faisant varier de manière indépendante les pressions partielles des trois réactifs : eau, propène et oxygène (figure 20). Pour l'eau (4 à 22 torr) et pour le propène (18 à 200 torr), nous constatons une variation linéaire de la quantité d'acétone formée en fonction des pressions partielles des deux réactifs considérés. Cependant, pour l'oxygène (11 à 112 torr), nous atteignons l'ordre zéro dès 23 torr.

Pour des pressions partielles d'oxygène supérieures à 23 torr, la vitesse peut donc s'écrire sous la forme :

$$v = k P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{C}_3\text{H}_6} (P_{\text{O}_2})^0$$

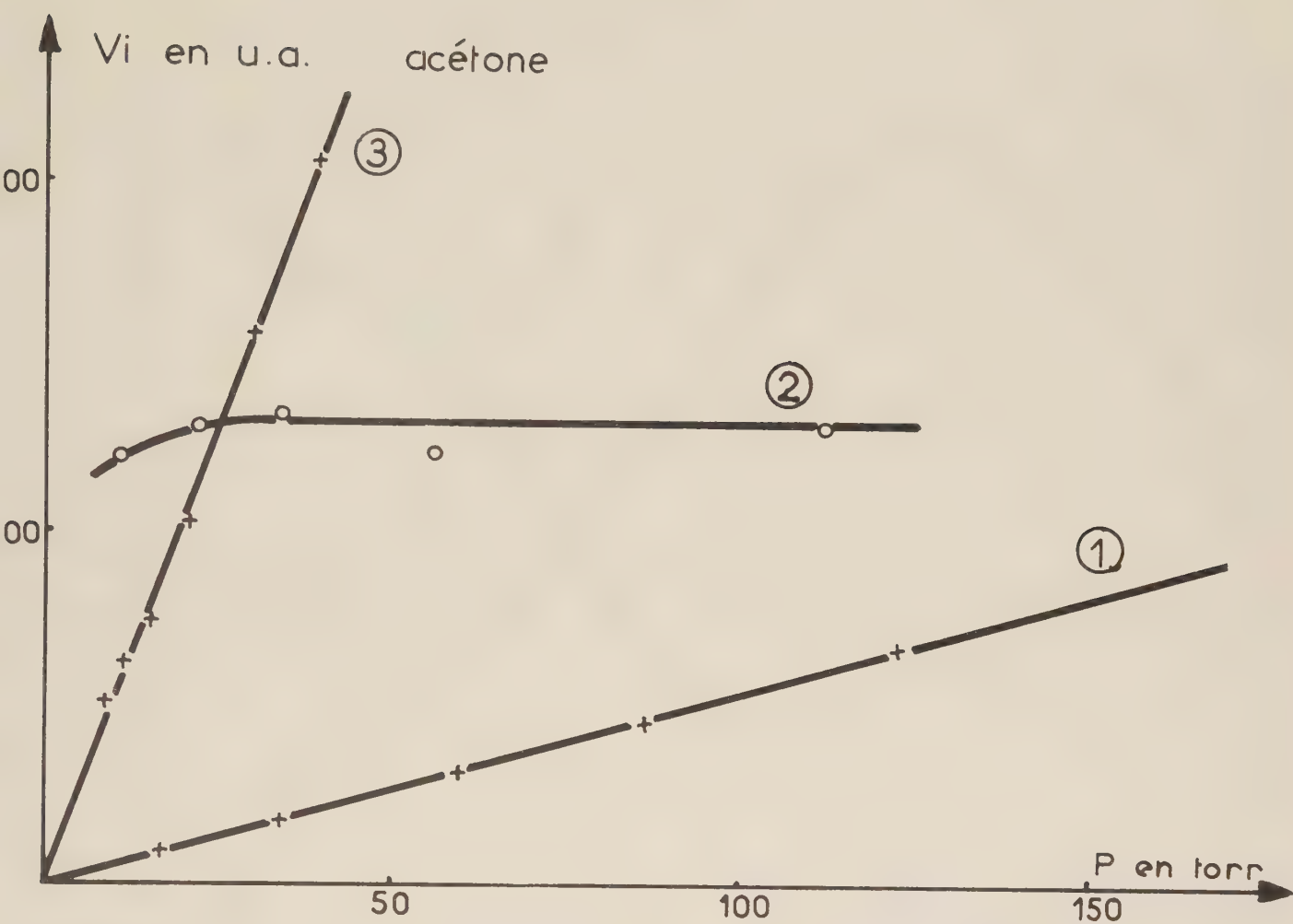


Figure 20 : Cinétique de formation de l'acétone

1 : Influence de la pression de propène.

2 : Influence de la pression d'oxygène.

3 : Influence de la pression de vapeur d'eau.

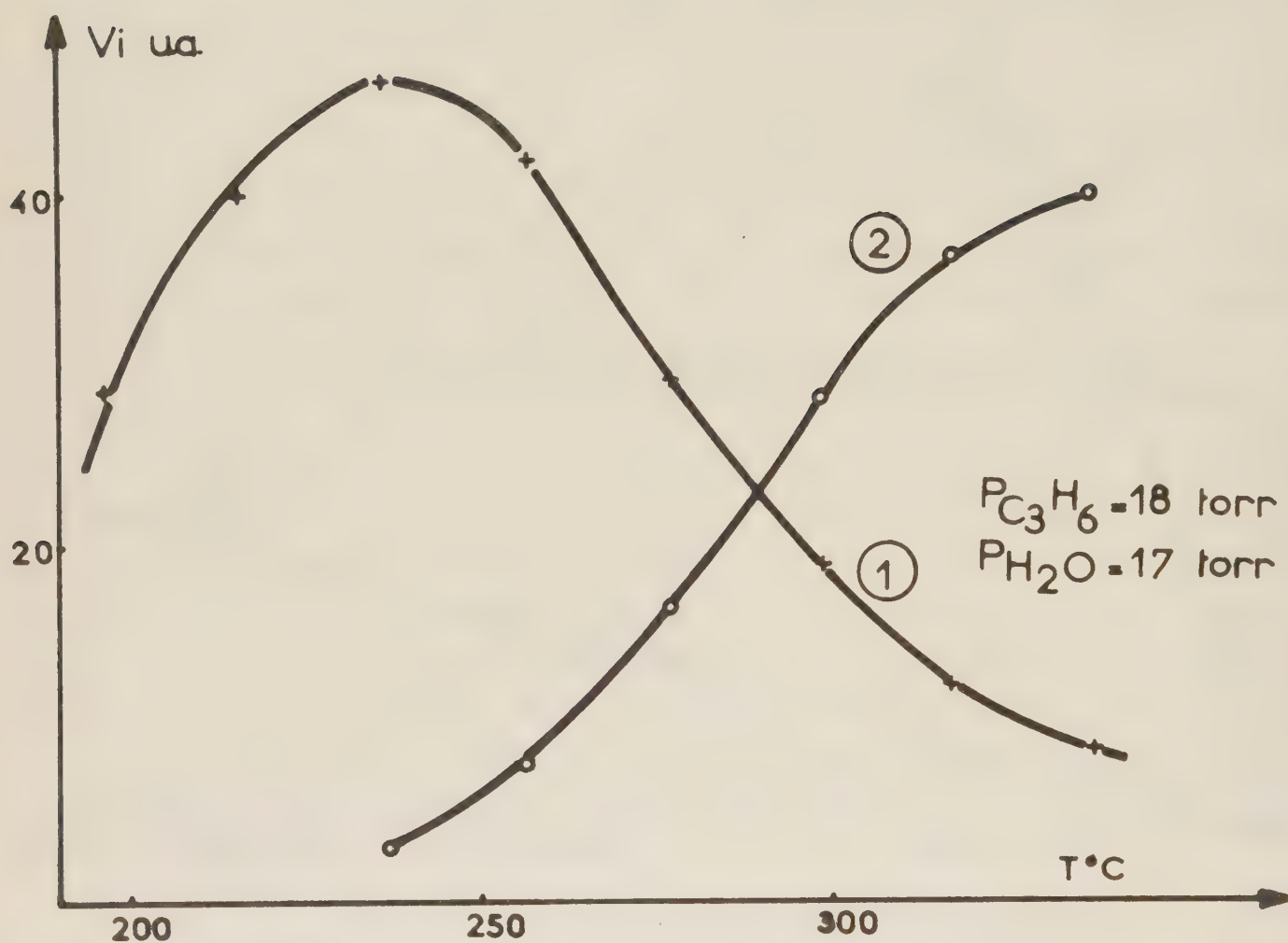


Figure 21 : Influence de la température sur les produits de la réaction.

1 - Vitesse de formation de l'acétone.

2 - Tiers de la vitesse de formation du gaz carbonique.

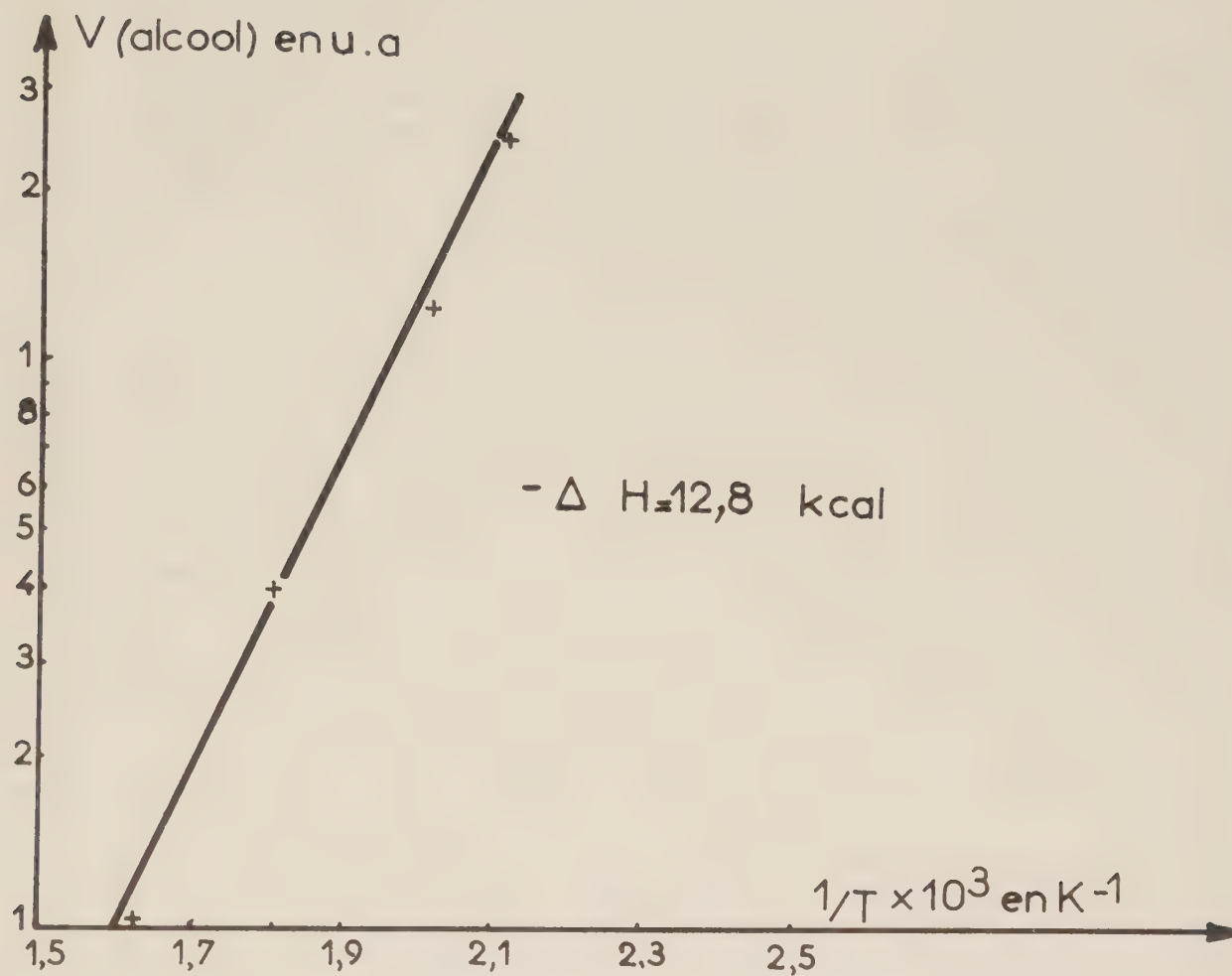


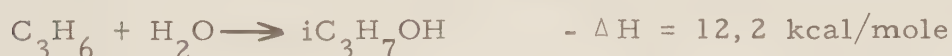
Figure 22 : Influence de la température sur la vitesse de formation de l'alcool isopropylique.



De plus, une étude en fonction de la température montre que la quantité d'acétone fournie passe par un maximum à 240°C (figure 21), température à laquelle le gaz carbonique et l'acroléine commencent à apparaître ; au-dessous de 240°C, les seuls produits détectés sont l'acétone et l'alcool isopropylique. Comme le montre cette figure, la disparition de l'acétone au-dessus de 240°C s'explique par la dégradation en CO<sub>2</sub> de ce composé ; la réaction d'oxydation complète de l'acétone débute effectivement dans les mêmes conditions expérimentales autour de 240°C, comme il a été vérifié par une expérience séparée.

Nous avons mis en évidence les propriétés acides du molybdate ferrique dans la réaction de déshydratation des alcools : tertio-butanol, isopropanol et dans la réaction inverse d'hydratation du propène. Cette dernière réaction est effectuée avec 100 mg de catalyseur au voisinage de 200°C ; il semble que dans ces conditions nous atteignons assez rapidement l'équilibre thermodynamique puisque le taux de conversion ne change plus au-delà d'un certain temps de contact. Nous avons vérifié que la pression d'alcool obtenue correspond bien à celle que l'on peut calculer d'après les valeurs thermodynamiques. A 227°C, la constante d'équilibre d'hydratation vaut  $5,25 \times 10^{-3}$  (atmosphère)<sup>-1</sup> (60). A cette température l'analyse révèle la présence de 745 torr de propène, 15 torr d'eau et 0,06 torr d'alcool isopropylique. Le calcul de l'équilibre avec la valeur thermodynamique précédente et les pressions d'eau et de propène citées ci-dessus donne une pression de 0,077 torr d'alcool. Les pressions d'isopropanol ainsi trouvées tant par le calcul que par l'analyse coïncident de manière satisfaisante.

De plus, en fonction de la température, la pression d'alcool formé décroît et l'énergie apparente d'activation obtenue, - 12,8 kcal/mole, figure 22, est voisine de l'enthalpie de la réaction :



Ces résultats ne traduisent pas un phénomène cinétique, mais confirment l'équilibre thermodynamique de l'hydratation ; en réalité, dans la figure 22, nous suivons la variation de la pression d'alcool à

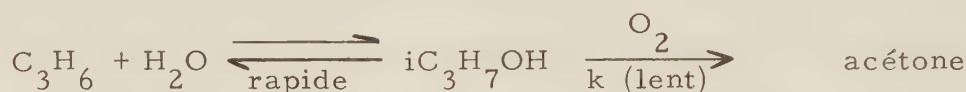
l'équilibre en fonction de la température, la pente de la droite tracée d'après l'équation de Van t'Hoff,

$$\frac{d(\text{Log } K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

donne la chaleur de la réaction d'hydratation.

#### γ) Mécanisme et conclusions

Parmi les schémas réactionnels proposés, celui de BUITEN (56) dans le cas des catalyseurs  $\text{MoO}_3$  déposé sur  $\text{SnO}_2$  peut être appliqué ici. Les deux réactions consécutives :



conduisent, en effet, à l'équation de vitesse observée :

$$v = k P_a f(P_{\text{O}_2}) = k K P_{\text{C}_3\text{H}_6} P_{\text{H}_2\text{O}} f(P_{\text{O}_2})$$

K représente la constante d'équilibre d'hydratation. Nous admettons : d'une part qu'en raison de la faible pression d'isopropanol la réaction est du premier ordre par rapport à ce réactif, d'autre part que l'obtention de l'équilibre thermodynamique est très rapide et qu'en conséquence l'étape d'oxydation est l'étape déterminante.

En conclusion, ces résultats montrent l'existence d'une réaction équilibrée d'hydratation du propène en alcool suivie d'une oxydation ménagée de l'alcool en acétone ; l'équilibre très défavorable dans les conditions envisagées est déplacé sans arrêt par la consommation de l'alcool.

Cette réaction apporte une contribution positive aux hypothèses émises par PERNICONE (61) sur le caractère bifonctionnel de ce catalyseur : les groupes OH à caractère acide interviennent pour l'hydratation du propène et les ions  $\text{O}^-$  à caractère oxydant liés au molybdène pour la formation de l'acétone.

## 5) Influence des composés halogénés

La sélectivité de nombreux catalyseurs d'oxydation peut être fondamentalement modifiée par l'introduction d'additifs halogénés. Cette modification apparaît aussi bien sur les métaux que sur les oxydes métalliques.

### a) Bibliographie

Ainsi le mécanisme d'oxydation du méthane sur catalyseur Pd/ThO<sub>2</sub> change complètement lorsque des composés organiques halogénés sont ajoutés aux réactifs (62). L'oxydation complète qui est la seule réaction observée en l'absence de tels composés, diminue fortement pour céder la place à l'oxydation ménagée en formol ; il est admis que le catalyseur se recouvre d'halogènes, ce qui tend à diminuer le recouvrement de la surface en ions oxygène, responsables de l'oxydation complète.

Dans le cas des oxydes métalliques MARGOLIS (13) a montré l'effet promoteur des composés halogénés pour plusieurs solides simples tels que ZnO, CuO, etc... Il semble que ces substances interviennent par un mécanisme électronique : une relation qualitative est observée entre les valeurs d'électronégativité du promoteur et la sélectivité du catalyseur.

Enfin, une étude très complète de WOOD et coll. (63) sur CuO dans l'oxydation du propène montre que la sélectivité est liée au rapport des différentes espèces d'oxygène à la surface du catalyseur O<sub>ad</sub> et O<sub>ad</sub><sup>-</sup> ; l'une (atome d'oxygène) serait responsable de l'oxydation complète en CO<sub>2</sub> et l'autre (O<sub>ad</sub><sup>-</sup>) de l'oxydation ménagée pour la formation d'acroléine. Le rapport des concentrations superficielles de ces différentes espèces est fonction de la position respective du niveau énergétique des espèces oxydantes et du niveau de Fermi ; la sélectivité est donc liée aux propriétés électroniques du catalyseur qui conditionnent la nature des différentes espèces adsorbées. Cependant les propriétés électroniques d'un tel solide peuvent être perturbées par l'introduction de composés à forte affinité électronique : halogènes, sélénium, soufre, etc... (64) ; par exemple le bromure de méthyle à faibles concentrations provoque une augmentation importante de la sélec-

tivité en acroléine. Le composé halogéné a pour effet de stabiliser le niveau de Fermi à une valeur favorable à la formation d'acroléine, cette valeur devient indépendante de la pression d'oxygène.

Cependant, il faut signaler que sur le molybdate de bismuth ADAMS (24, 65) ne trouve, dans l'oxydation du propène en acroléine, aucun effet du phosphore qui devrait, compte tenu de sa forte électro-négativité, améliorer aussi la sélectivité. Dans le cas du molybdate de bismuth la sélectivité n'est donc pas affectée par un promoteur électronique.

#### b) Travail expérimental

Compte tenu de tous ces travaux, il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence de promoteurs tels que les composés halogénés aussi bien sur l'activité que sur la sélectivité du molybdate ferrique.

Nous avons choisi trois types de composés chlorés : chlorobenzène, chlorure d'isopropyle, tétrachlorure de carbone, dont la réactivité du chlore est croissante.

Les pressions de chlorobenzène même faibles sont obtenues par le système de barboteur décrit dans les techniques expérimentales. Par contre, pour les deux autres composés très volatils, nous introduisons dans les réactifs de faibles pressions de produits chlorés par diffusion à travers un capillaire de gros diamètre.

Les essais sont réalisés à 340°C sur 100 mg de catalyseur avec 112 torr d'oxygène, 86 torr de propène et 562 torr d'azote, le débit total est de 83 ml.mn<sup>-1</sup>.

#### c) Résultats

Dans un large domaine de pression, le chlorobenzène et le chlorure d'isopropyle n'ont aucun effet sur l'activité et la sélectivité du solide ; de même le tétrachlorure de carbone aux faibles pressions (1/100 à 1/10 torr) n'affecte pas les vitesses de formation des produits, cependant à forte pression (quelques torr) nous constatons une décomposition du catalyseur sous forme d'un composé volatil  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  qui distille aux environs de 300°C.

Les résultats sont consignés dans le tableau VI, ci-dessous.

TABLEAU VI

| Produits halogénés          | Pression<br>(torr) | Vitesse                                                 |                                                               |
|-----------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
|                             |                    | Acroléine<br>(mole. s <sup>-1</sup> . g <sup>-1</sup> ) | CO <sub>2</sub><br>(mole. s <sup>-1</sup> . g <sup>-1</sup> ) |
| sans                        | 0                  | 7,4 x 10 <sup>-8</sup>                                  | 16,8 x 10 <sup>-7</sup>                                       |
| Chlorobenzène               | 3/10 à 3           | 7,5 x 10 <sup>-8</sup>                                  | 17 x 10 <sup>-7</sup>                                         |
| Chlorure d'iso-<br>propyle  | 1/10 à 1           | 7,5 x 10 <sup>-8</sup>                                  | 17 x 10 <sup>-7</sup>                                         |
| Tétrachlorure de<br>carbone | 1/100 à<br>qq torr | 7,5 x 10 <sup>-8</sup>                                  | 17 x 10 <sup>-7</sup>                                         |

d) Conclusions

Ce tableau montre que dans le domaine assez large de pression utilisé, les composés chlorés n'ont pas d'effet sur l'activité et la sélectivité. Il semble que la réaction ne fasse pas appel aux propriétés semi-conductrices du solide dans l'étape déterminante. En effet, dans un semi-conducteur l'addition du chlore change considérablement la conductivité entraînant une modification de la sélectivité.

Ce résultat vient confirmer le mécanisme d'oxydo-réduction proposé dans l'étude cinétique précédente pour la réaction d'oxydation du propène sur le molybdate ferrique. Pour un tel mécanisme le facteur déterminant est la réductibilité du catalyseur. En somme, pour le molybdate de fer l'activité et la sélectivité du solide sembleraient principalement liées à la facilité de départ des différentes espèces d'oxygène présentes sur le catalyseur, c'est-à-dire à l'énergie de liaison oxygène-métal (18-19).

## C - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION DU PROPENE SUR LE CATALYSEUR Mo/Fe = 4

Une étude identique à celle décrite dans le paragraphe précédent a été exécutée sur un catalyseur défini par le rapport atomique Mo/Fe = 4. Nous avons choisi de travailler dans les mêmes conditions de température, 340°C, de débit, 83 ml.mn<sup>-1</sup>, de masse catalytique, 100 mg, afin de pouvoir faire une comparaison significative entre les résultats obtenus sur les deux solides Mo/Fe = 1,5 et Mo/Fe = 4.

### 1) Influence des pressions de propène et d'oxygène

Il importe de vérifier que le mécanisme de l'état stationnaire d'adsorption de l'oxygène peut s'appliquer dans la réaction d'oxydation du propène sur ce nouveau catalyseur.

Les vitesses d'apparition de l'acroléine et du CO<sub>2</sub>, sont étudiées en fonction des pressions d'oxygène et de propène, les variations de ces grandeurs sont représentées sur les figures 23 pour l'acroléine et 24 pour le CO<sub>2</sub>. Les courbes sont semblables à celles tracées dans le cas du molybdate ferrique, l'ordre par rapport au propène évolue en fonction de la pression de l'oxygène, il passe de la valeur 1 pour les faibles pressions de réactif à la valeur 0 pour les fortes pressions. Des courbes du même type,  $v_i = f(P_{O_2})$  ont été tracées et nous constatons que l'ordre évolue régulièrement de 0,5 à 0.

### 2) Interprétation des résultats : mécanisme réactionnel

En première constatation nous voyons que le solide étudié se comporte comme le molybdate ferrique. Il semble donc que l'on puisse appliquer l'équation de MARS et VAN KREVELEN aux résultats de notre étude.

Les transformées linéaires

$$1/v_i = 1/k_r P_{C_3H_6} + 1/k_o \sqrt{P_{O_2}}$$

sont représentées en prenant comme paramètre, d'une part la pression d'oxygène, d'autre part la pression de propène. Ainsi deux séries de figures sont obtenues, 25 et 26, pour l'acroléine, 27 et 28 pour le CO<sub>2</sub>. Le mécanisme

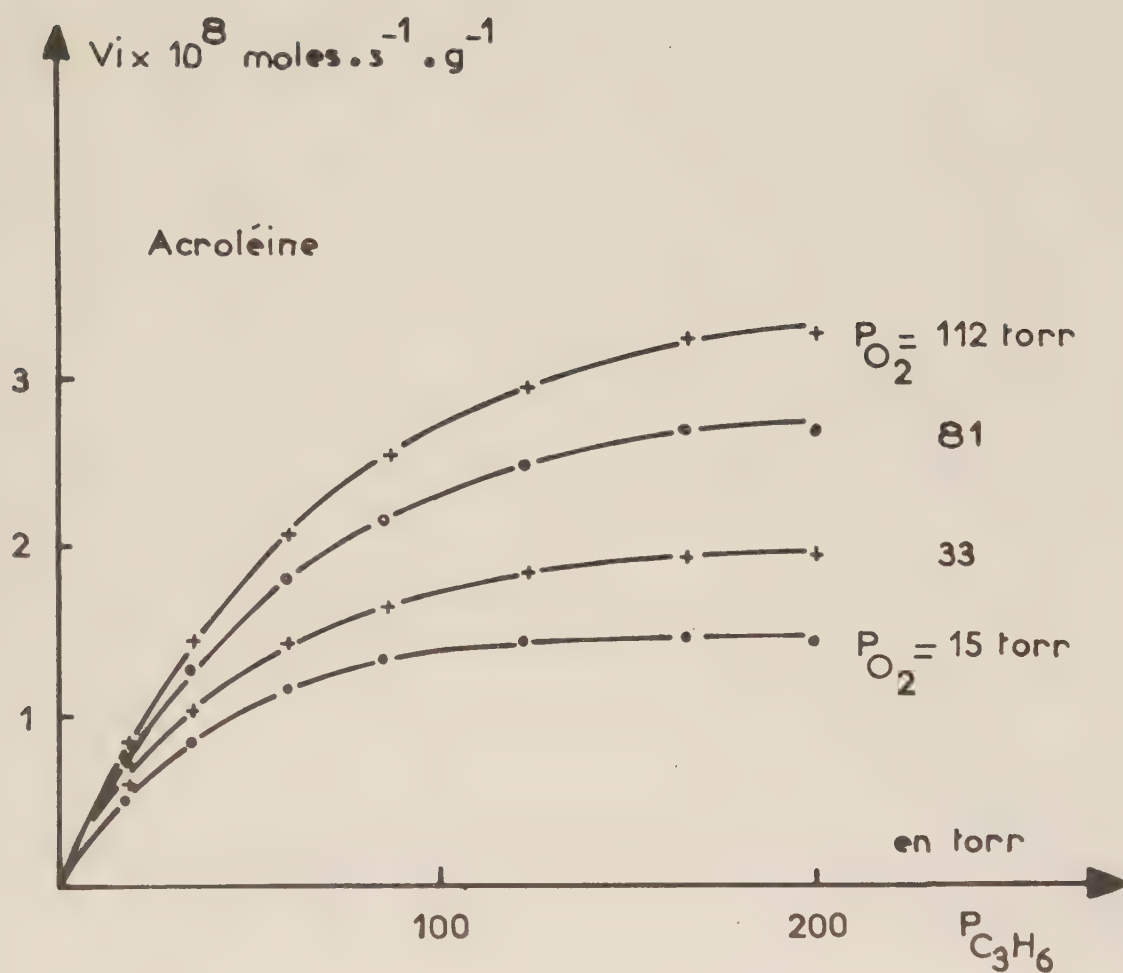


Figure 23 : Influence de la pression de propène sur la vitesse de formation de l'acroléine.

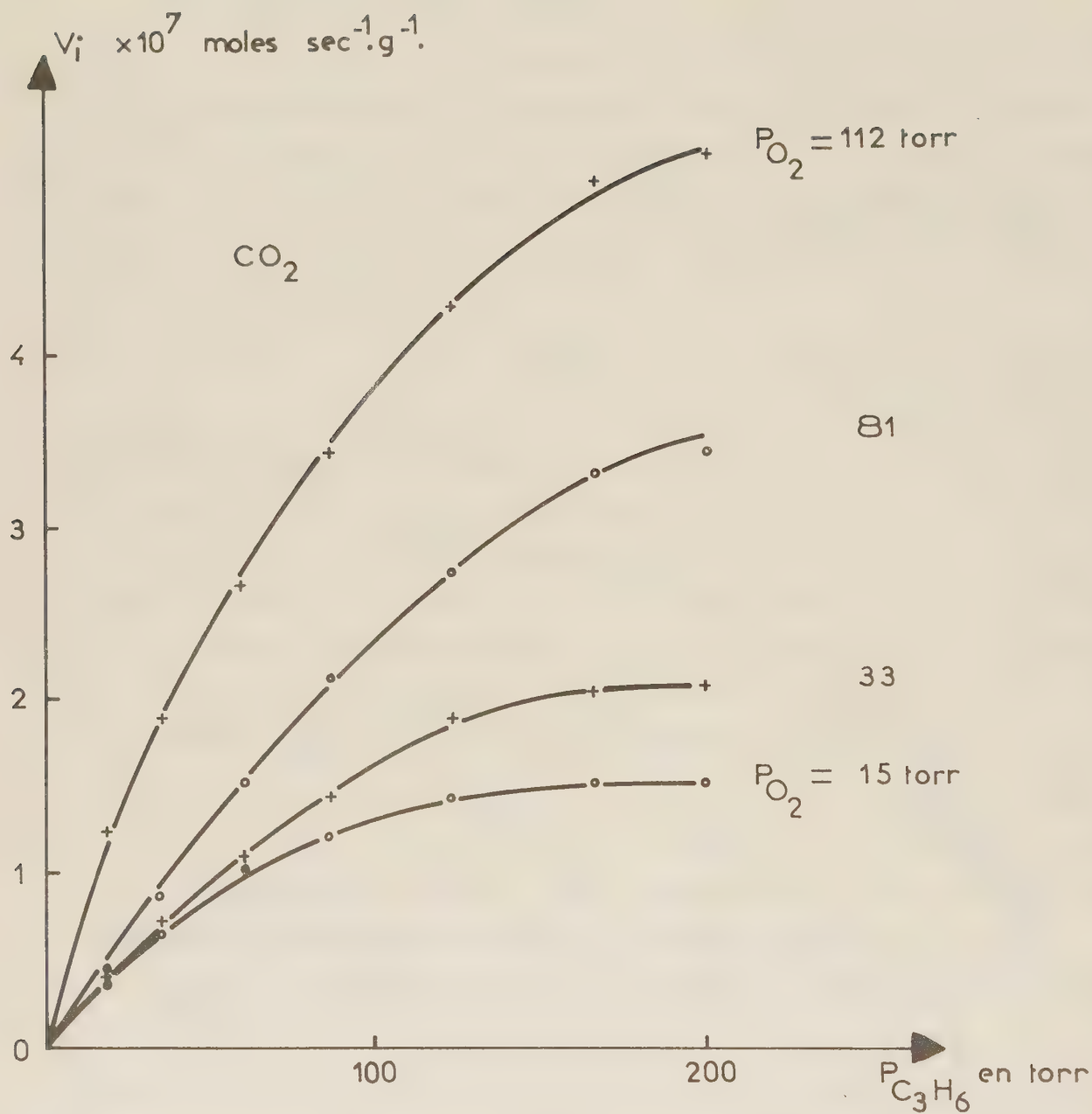


Figure 24 : Influence de la pression de propène sur la vitesse de formation du gaz carbonique.

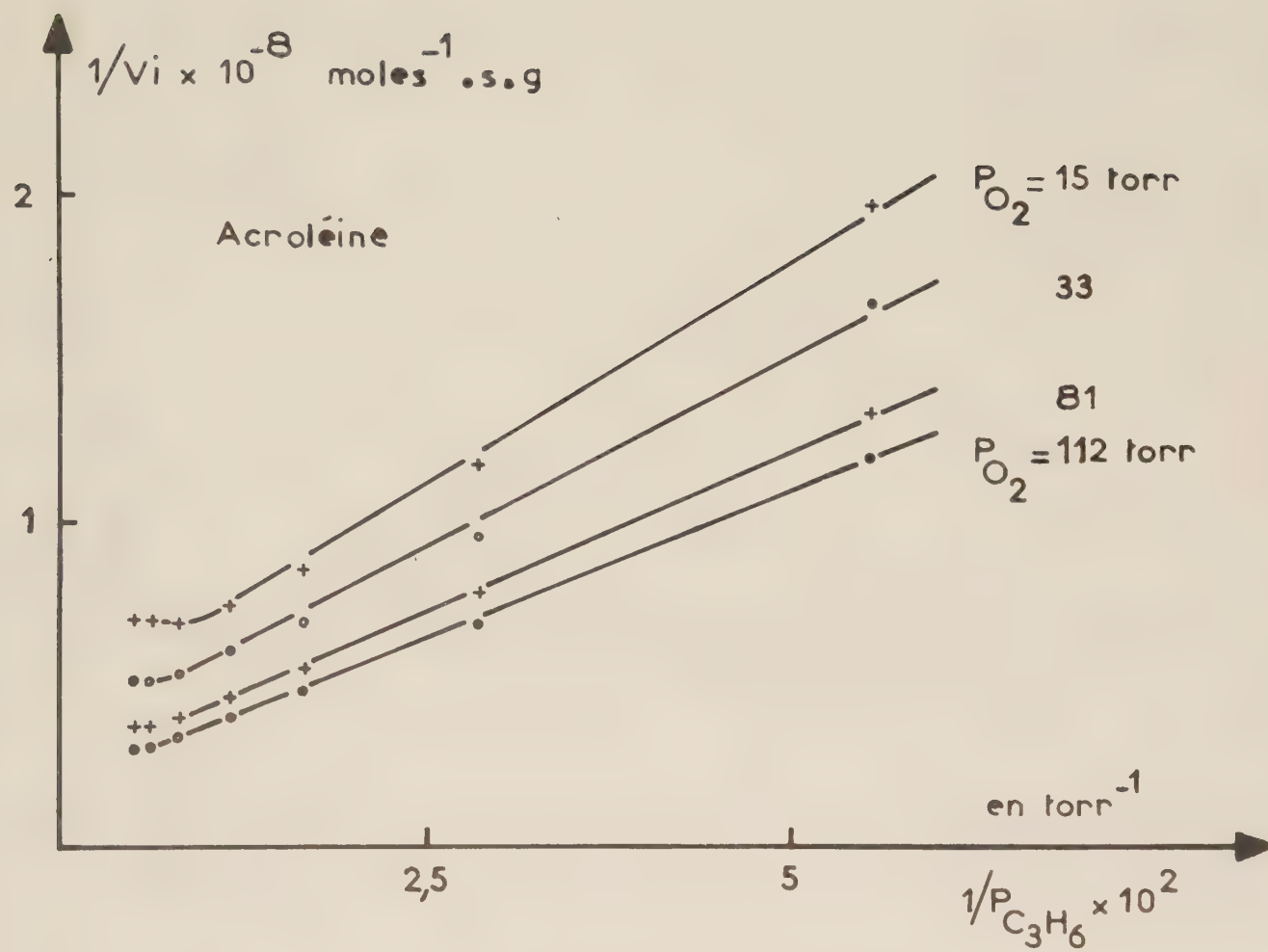


Figure 25 : Transformée linéaire de l'équation cinétique pour les vitesses de formation de l'acroléine. - Variable :  $1/\text{pression de propène}$   
- Paramètre : pression d'oxygène.

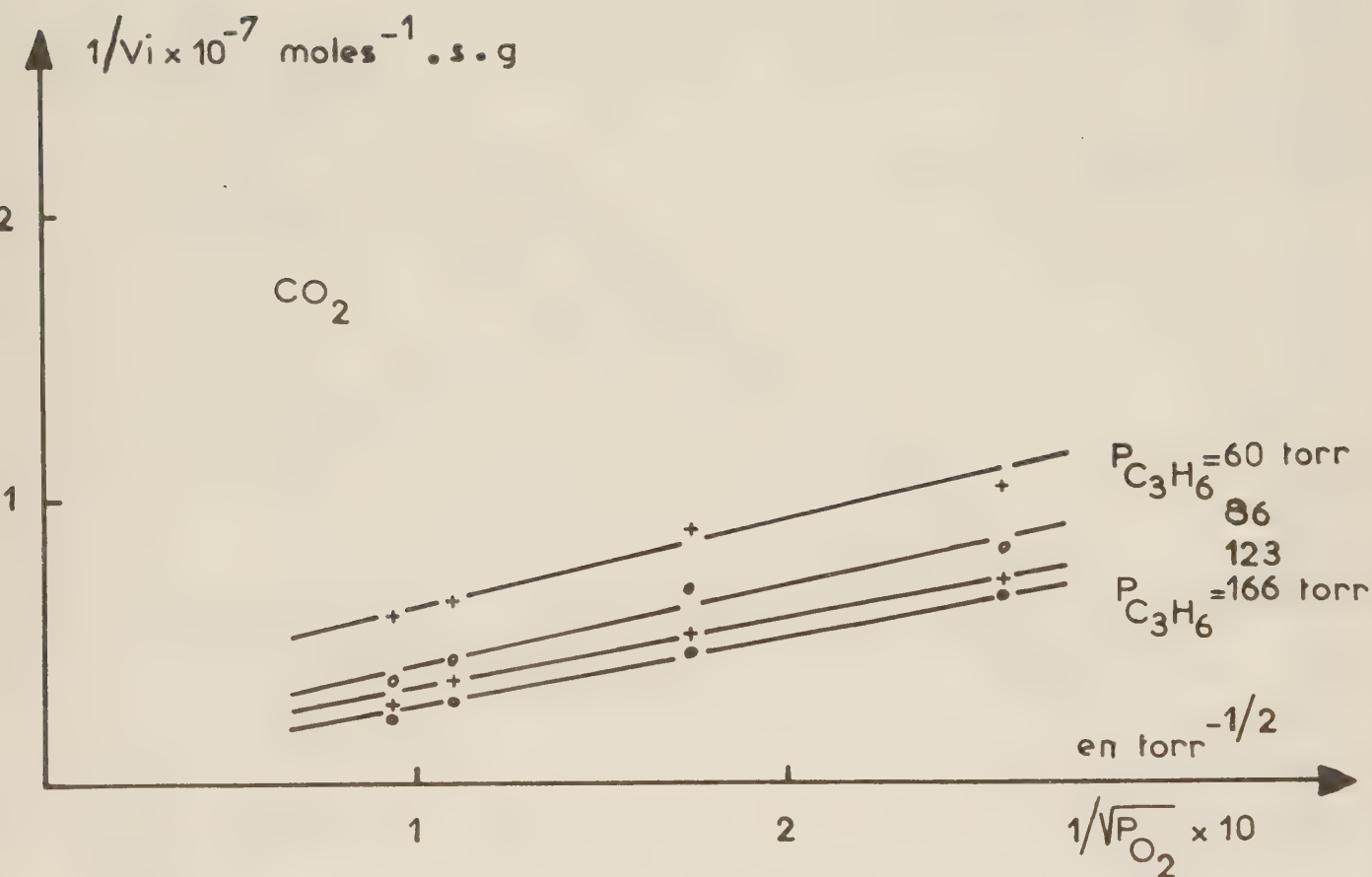


Figure 28 : Transformée linéaire de l'équation cinétique pour les vitesses de formation du gaz carbonique. - Variable :  $1/\sqrt{\text{pression d'oxygène}}$ . - Paramètre : pression de propène.

TABLEAU VII a

Acroléine

| Valeurs tirées des courbes<br>$1/v_i = f(1/P_{C_3H_6})$ pour les différentes<br>valeurs du paramètre $P_{O_2}$ |       |                                    | Valeurs tirées des courbes<br>$1/v_i = f(1/\sqrt{P_{O_2}})$ pour les différentes<br>valeurs du paramètre $P_{C_3H_6}$ |       |                                 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------------------------------|
| $P_{O_2}$                                                                                                      | $k_r$ | $k_o$<br>( $P_{C_3H_6} = \infty$ ) | $P_{C_3H_6}$                                                                                                          | $k_o$ | $k_r$<br>( $P_{O_2} = \infty$ ) |
| 15                                                                                                             | 0,37  | 5,8                                | 18                                                                                                                    | 2,2   | 0,68                            |
| 33                                                                                                             | 0,43  | 5,1                                | 35                                                                                                                    | 3,4   | 0,65                            |
| 81                                                                                                             | 0,51  | 4,7                                | 60                                                                                                                    | 4,5   | 0,57                            |
| 112                                                                                                            | 0,55  | 5                                  | 86                                                                                                                    | 4,8   | 0,51                            |
|                                                                                                                |       |                                    | 123                                                                                                                   | 4,9   | 0,49                            |

TABLEAU VII b

CO<sub>2</sub>

| Valeurs tirées des courbes<br>$1/v_i = f(1/P_{C_3H_6})$ pour les différentes<br>valeurs du paramètre $P_{O_2}$ |       |                                    | Valeurs tirées des courbes<br>$1/v_i = f(1/\sqrt{P_{O_2}})$ pour les différentes<br>valeurs du paramètre $P_{C_3H_6}$ |       |                                 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------------------------------|
| $P_{O_2}$                                                                                                      | $k_r$ | $k_o$<br>( $P_{C_3H_6} = \infty$ ) | $P_{C_3H_6}$                                                                                                          | $k_o$ | $k_r$<br>( $P_{O_2} = \infty$ ) |
| 15                                                                                                             | 2,5   | 70                                 | 60                                                                                                                    | 33    | 5,2                             |
| 33                                                                                                             | 2,5   | 75                                 | 86                                                                                                                    | 36    | 8,5                             |
| 81                                                                                                             | 2,6   | 200                                | 123                                                                                                                   | 42    | 7,7                             |
| 112                                                                                                            | 8,1   | 77                                 | 166                                                                                                                   | 42    | 11                              |

REMARQUE : Les constantes  $k_o$  et  $k_r$  sont exprimées respectivement en moles.s<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> torr<sup>-1/2</sup>.10<sup>-9</sup> et en moles.s<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> torr<sup>-1</sup>.10<sup>-9</sup>; l'unité de pression des réactifs, oxygène et propène, est le torr.



invoqué est bien vérifié puisque dans tous les cas nous avons une droite qui nous permet de calculer les constantes de vitesse  $k_r$  et  $k_o$ .

De plus, l'examen de ces figures montre que comme pour le molybdate ferrique l'équation de MARS n'est plus applicable aux fortes pressions, la vitesse devient indépendante de la pression du réactif.

Les différentes constantes de vitesse sont tirées des deux types de transformées linéaires et sont rassemblées dans les tableaux VIIa et VIIb.

A partir de ces tableaux nous constatons que :

- Pour les deux produits,  $k_o$  est environ 10 fois  $k_r$ .
- Le rapport des deux constantes  $k_r$  du  $\text{CO}_2$  et de l'acroléine est environ de 10 et montre que la réaction d'oxydation est nettement orientée vers la formation de  $\text{CO}_2$ , la sélectivité en produit d'oxydation ménagée se situe au voisinage de 18 %.

- Le rapport des deux constantes  $k_o$  est lui aussi égal à 10, ceci semble prouver que deux types d'oxygène interviennent pour la réoxydation des sites responsables de la formation de  $\text{CO}_2$  et de l'acroléine.

- Les constantes de réduction augmentent avec la pression d'oxygène, c'est-à-dire avec le taux de recouvrement en oxygène.

- Les constantes d'oxydation augmentent avec la pression de propène, c'est-à-dire avec le taux de réduction du solide. Ces deux faits traduisent l'hétérogénéité de la surface du catalyseur.

3) Comparaison entre les catalyseurs  $\text{Mo/Fe} = 4$  et  $\text{Mo/Fe} = 1,5$ .

Les deux catalyseurs ont des propriétés voisines :

- Ils suivent le mécanisme d'oxydo-réduction.
- Leurs surfaces sont hétérogènes.
- L'oxydation du propène a lieu suivant un schéma de deux réactions parallèles.

Mais ils se distinguent sur deux points :

- Le catalyseur  $\text{Mo/Fe} = 4$  est environ 1,5 fois plus sélectif que le molybdate ferrique.

- Les constantes  $k_o$  et  $k_r$  relatives à l'acroléine ou au gaz

carbonique sont environ 4 fois plus faibles dans le cas du catalyseur Mo/Fe = 4 (tableau VIII). Les deux types de constantes évoluent de la même manière, mis à part le fait que les constantes de l'acroléine diminuent moins que celles du CO<sub>2</sub>. Cette dernière constatation explique l'augmentation de la sélectivité lorsque nous passons du molybdate ferrique au catalyseur Mo/Fe = 4.

TABLEAU VIII

| Catalyseur  | Acroléine      |                | CO <sub>2</sub> |                |
|-------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
|             | k <sub>o</sub> | k <sub>r</sub> | k <sub>o</sub>  | k <sub>r</sub> |
| Mo/Fe = 1,5 | 16             | 2,1            | 600             | 35             |
| Mo/Fe = 4   | 5              | 0,6            | 75              | 7,5            |

REMARQUE : Les constantes k<sub>o</sub> et k<sub>r</sub> sont calculées à partir de l'ordonnée à l'origine de la transformée linéaire de l'équation de vitesse, c'est-à-dire pour une pression de réactifs, oxygène et propène, infinie.

Comme pour les tableaux V et VII les constantes sont exprimées en moles.s<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>.torr<sup>-1/2</sup>.10<sup>-9</sup> pour k<sub>o</sub> et moles.s<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>.torr<sup>-1</sup>.10<sup>-9</sup> pour k<sub>r</sub>.

C H A P I T R E I V

---

E T U D E D E L A R E D U C T I O N D U M O L Y B D A T E D E F E R

---

E T D E L ' O X Y D A T I O N D U S O L I D E R E D U I T

---



L'étude de la cinétique de la réaction catalytique à montré que la réaction d'oxydation du propène sur le molybdate ferrique suit le mécanisme de l'état stationnaire d'adsorption de l'oxygène proposé par MARS et VAN KREVELEN (47). La plupart des auteurs (66, 67, 68, 69) ont adopté ce schéma en se fondant sur le seul fait que les résultats des études cinétiques des réactions vérifient les équations qui peuvent être établies à partir de cette hypothèse. Ce schéma fait intervenir deux étapes, l'une de réduction du catalyseur par l'hydrocarbure fournissant les produits de la réaction, l'autre d'oxydation du catalyseur réduit, il s'écrit :



Ce mécanisme devrait pouvoir être vérifié par l'étude séparée des cinétiques de chacune des étapes.

#### A - BIBLIOGRAPHIE

A notre connaissance peu de chercheurs ont entrepris ce genre d'étude et nous n'avons trouvé que deux publications :

- l'une rassemble les résultats obtenus sur le molybdate ferrique dans sa réduction par l'hydrogène et l'ammoniac, et dans sa réoxydation par l'air (42) ;

- l'autre concerne un travail sur le molybdate de cobalt dans lequel le butène et le butane sont les entités réductrices, la réoxydation étant effectuée, là aussi, par l'air (70).

Le nombre restreint de références bibliographiques sur ce sujet peut s'expliquer, comme nous le verrons par la suite, par les difficultés rencontrées dans la mise en oeuvre des moyens technologiques d'étude. Les méthodes gravimétriques sont délicates et réclament le plus grand soin.

## B - ETUDE GRAVIMETRIQUE

### 1) Généralités

Notre travail est réalisé sur une balance microdynamométrique : nous suivons les variations de poids du catalyseur en fonction des différents traitements.

En fait, on rencontre certaines difficultés : le problème étant de savoir quelle est la part de la réduction superficielle et celle de la réduction volumique. Cependant BORESKOV et coll. (71) ont montré par échange isotopique que dans certains catalyseurs contenant de l'oxyde de molybdène, la mobilité interne des oxygènes était supérieure à la vitesse d'adsorption et de désorption des oxygènes superficiels. Ceci implique que toute modification de la surface se répercute immédiatement dans le volume. La vitesse de réduction serait donc celle de la réaction superficielle.

Mais un autre problème reste posé, il consiste à évaluer le recouvrement  $\theta$  en oxygène superficiel qui intervient dans les équations cinétiques et là nous sommes obligés de faire des hypothèses sur l'état de réduction du solide. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe sur les lois cinétiques.

Ce chapitre rapporte les résultats qui concernent l'étude gravimétrique des deux étapes de réduction du molybdate ferrique par le propène et de réoxydation du solide réduit par l'air ; l'analyse chromatographique permet d'identifier les produits formés lors de la réduction et de suivre leur évolution ; enfin les résultats sont comparés à ceux obtenus par l'étude catalytique du chapitre précédent.

### 2) Processus expérimental

L'étude est effectuée sur une balance microdynamométrique à la pression atmosphérique avec un débit total de 5 l/h de gaz ; des essais préliminaires ont montré que ce débit était suffisant dans nos conditions pour éliminer les effets de diffusion en phase gazeuse.

Les réactifs sont constitués, pour le mélange oxydant, par de l'air préalablement séché sur tamis moléculaire, pour le mélange

ducteur, par 10 % de propène dilué dans l'azote ; enfin entre chaque opération l'appareil est purgé par l'azote sec (débit 5 l/h) pendant 2 h.

Le catalyseur étudié fait partie du même lot que celui utilisé dans le chapitre précédent pour l'étude cinétique de la réaction catalytique ; il s'agit d'un coprecipité d'oxydes de fer et de molybdène dans lequel le rapport atomique Mo/Fe est égal à 1,5.

a) Mode opératoire

Environ 100 mg de catalyseur sont pesés exactement, puis disposés en couche mince sur de la laine de quartz garnissant une nacelle de pyrex.

Des essais préliminaires ont montré que cette disposition du solide diminuait les phénomènes perturbateurs tels que la diffusion dans le catalyseur, l'influence des parois, etc...

La température maximale est de 360°C ; dans les conditions expérimentales considérées de température et de masse catalytique, la conversion obtenue ne crée pas d'effet exothermique supérieur à 1°C. Cette étude préalable a dû être faite séparément dans un microréacteur, la mesure directe de la température du catalyseur dans la balance étant impossible.

Un cycle complet de réduction-oxydation se déroule de la façon suivante :

- 1) Purge de 2 h sous azote.
- 2) Réduction par le mélange propène-azote de façon à atteindre une perte de poids du solide de l'ordre de 2 % (durée variable suivant la température).

- 3) Purge de 2 h sous azote.

- 4) Oxydation complète par l'air.

Chaque cycle est reproduit 5 fois à la même température et la valeur moyenne de la vitesse initiale de réduction et d'oxydation est calculée.

Les domaines de température choisis s'étendent, d'une part de 300° à 360°C pour la réduction, d'autre part de 290° à 340°C pour l'oxydation. Les énergies d'activation correspondantes ont été calculées.

## b) Résultats expérimentaux

### α) Cinétique des variations de poids

Les courbes de la variation de poids en fonction du temps présentent des allures différentes suivant que la température est supérieure ou inférieure à  $360^{\circ}\text{C}$ . Deux de ces courbes sont représentées sur la figure 29.

1) A  $380^{\circ}\text{C}$ , la courbe présente une allure sigmoïde. Cette allure peut s'interpréter en admettant que nous avons deux phénomènes successifs qui correspondent à l'apparition de deux phases réduites distinctes.

Ces courbes ressemblent à celles obtenues par TRIFIRO et coll. (42) dans la réduction du molybdate ferrique par l'hydrogène au-dessus de  $500^{\circ}\text{C}$ . Ils supposent, dans la première étape, la réduction du molybdate ferrique en molybdate ferreux avec libération de trioxyde de molybdène qui est réduit en dioxyde dans la deuxième étape. Cette hypothèse a été confirmée par une étude aux rayons X sur des catalyseurs réduits à 2,04, 3,48 et 4,27 % en perte de poids ; l'ensemble de ces résultats est rassemblé dans le chapitre II consacré à la structure de nos catalyseurs avant et après réduction. Comme ces températures sont supérieures à celles des mesures catalytiques en microréacteur, nous ne développerons pas davantage ces considérations tendant à expliquer l'allure des courbes.

2) A température inférieure ou égale à  $360^{\circ}\text{C}$ , les courbes présentent une partie arrondie correspondant à une évolution rapide du catalyseur, puis une partie droite presque horizontale pour laquelle le phénomène de réduction est très lent. Les tangentes à l'origine de la variation de poids ont été prises comme les vitesses initiales de la réaction. La précision de cette méthode est médiocre par suite de la difficulté de la construction graphique des tangentes et de la mauvaise reproductibilité des expériences, qui peut cependant être améliorée en limitant le taux de réduction (perte de poids de 2 % environ). Dans ces conditions, le cycle doit être reproduit 5 fois et la valeur moyenne des vitesses est retenue.

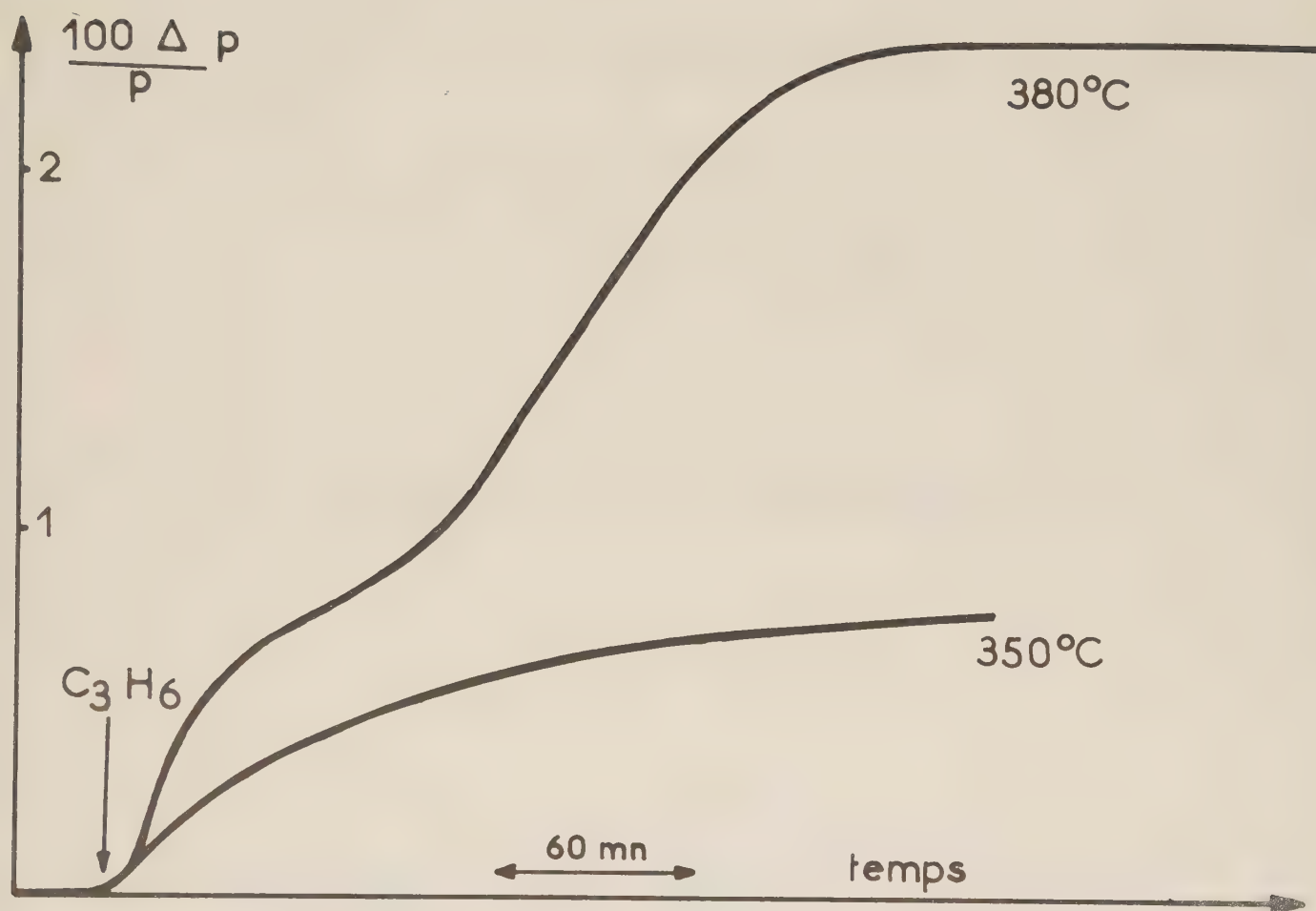


Figure 29 : Allure des courbes gravimétriques à  $380^{\circ}C$  et à  $350^{\circ}C$ .

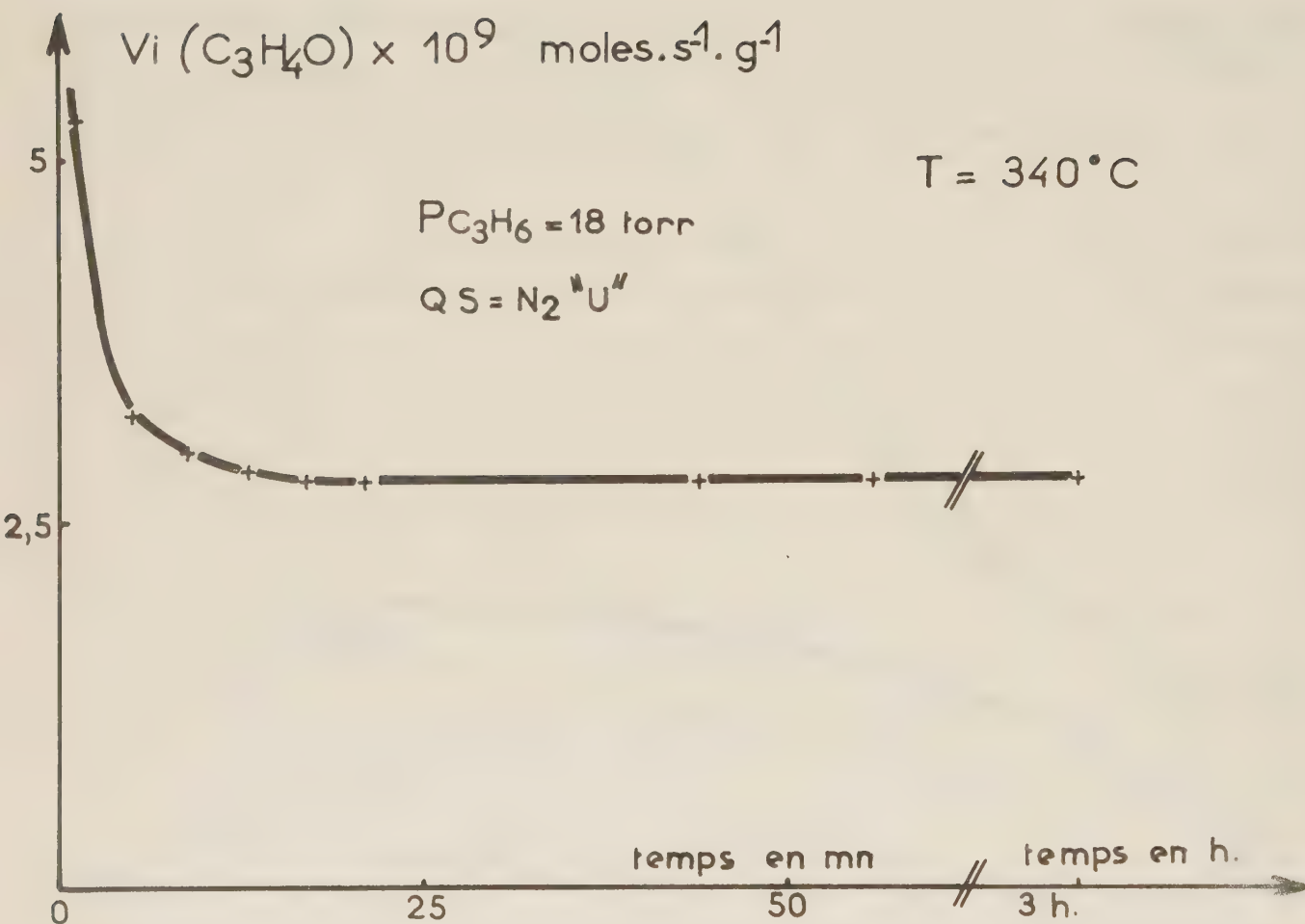


Figure 30 : Etude de la variation de la vitesse d'apparition de l'acroléine au cours de la réduction du catalyseur par le propène à  $340^\circ\text{C}$ .

β ) Produits formés lors de la réduction  
du catalyseur : analyse et évolution

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que la réduction à la balance s'accompagnait d'une perte de poids qui était attribuée au départ d'oxygène du solide ; l'analyse des produits n'a pas été effectuée à la sortie de la balance, mais lors d'une réduction opérée en microréacteur dans des conditions identiques à celles de l'étude gravimétrique.

A 340°C, le catalyseur après avoir été oxydé sous air pendant une nuit est balayé deux heures par de l'azote U (Air Liquide, teneur en O<sub>2</sub> de 7 ppm). Un mélange propène-azote U (18 torr - 742 torr) est alors envoyé. Aucune trace de CO<sub>2</sub> n'est observée, le produit principal est l'acroléine ; sa vitesse d'apparition décroît rapidement dans les premières minutes, puis se stabilise (figure 30). Une analyse du gaz vecteur à l'entrée du réacteur révèle une teneur en oxygène de 50 ppm en volume. Cette quantité explique bien la vitesse constante de production d'acroléine, qui vérifie les équations cinétiques trouvées pour la réaction catalytique (47). En effet, dans ces conditions extrêmes, l'état stationnaire n'est plus réalisé et l'équation de vitesse se ramène à l'expression :

$$v = k_o \sqrt{P_{O_2}} (1 - \theta).$$

Une confirmation a été obtenue en utilisant comme vecteur l'azote R qui a des traces d'oxygène plus importantes, nous trouvons dans ce cas une centaine de ppm d'oxygène à l'entrée du réacteur. Le palier de vitesse se situe à une valeur supérieure, 1,5 fois la vitesse précédente, qui est en accord avec la teneur en oxygène trouvée dans ce cas.

Les résultats indiquent que l'acroléine formée en début de réaction se fait à partir de l'oxygène lié au catalyseur assez fortement pour n'être pas enlevé par le balayage d'azote, mais suffisamment actif pour donner l'acroléine et non le CO<sub>2</sub>.

Mais un problème reste posé, si l'on veut confirmer cette indication : quelle est l'activité d'un catalyseur qui a subi une réduction importante ?

Dans ce but le catalyseur est balayé à 340°C par du propène seul ; malheureusement sa teneur en air est égale à 300 ppm, soit 50 ppm en oxygène, ce qui donne finalement la même vitesse de production d'acroléine due à l'oxygène gazeux. Etant donné que dans ces conditions nous ne sommes plus à l'état stationnaire et que l'une des étapes est devenue déterminante, la réoxydation étant très lente, on peut penser que le catalyseur se réduit et perd son activité. Ainsi, après avoir augmenté à 400°C la température du réacteur, la vitesse de formation de l'acroléine importante au début décroît très rapidement pour se fixer à une valeur négligeable après 45 minutes environ (figure 31). Des traces de  $\text{CO}_2$  sont observées au début de la réaction.

Enfin le retour toujours en absence d'air à la température de 340°C révèle un catalyseur totalement inactif.

## C - EQUATIONS DES CINETIQUES D'OXYDATION ET DE REDUCTION, ENERGIES D'ACTIVATION CORRESPONDANTES

### 1) Equations cinétiques

La détermination des constantes de vitesse d'oxydation et de réduction est une étape importante de l'étude gravimétrique, c'est seulement à partir de ces résultats que nous pourrions envisager de comparer la cinétique de la gravimétrie et celle de la réaction catalytique en microréacteur, et de confirmer l'existence d'un mécanisme d'oxydo-réduction sur nos catalyseurs.

A cette fin, la vitesse initiale de réoxydation du solide partiellement réduit (environ 2 % en poids) a été mesurée à différentes pressions d'oxygène. Elle vérifie la loi  $v_o = k_o \sqrt{P_{O_2}}$  (figure 32) où nous voyons figurer la pression de l'oxygène à la puissance 1/2. Il faut donc admettre, comme dans la réaction catalytique, que l'oxydation du catalyseur fait intervenir de l'oxygène atomique et non de l'oxygène moléculaire.

La vitesse de réduction est supposée suivre une loi d'ordre 1 par rapport à la pression de propène. Cette hypothèse repose sur les résultats obtenus dans l'étude cinétique de la réaction catalytique. Une

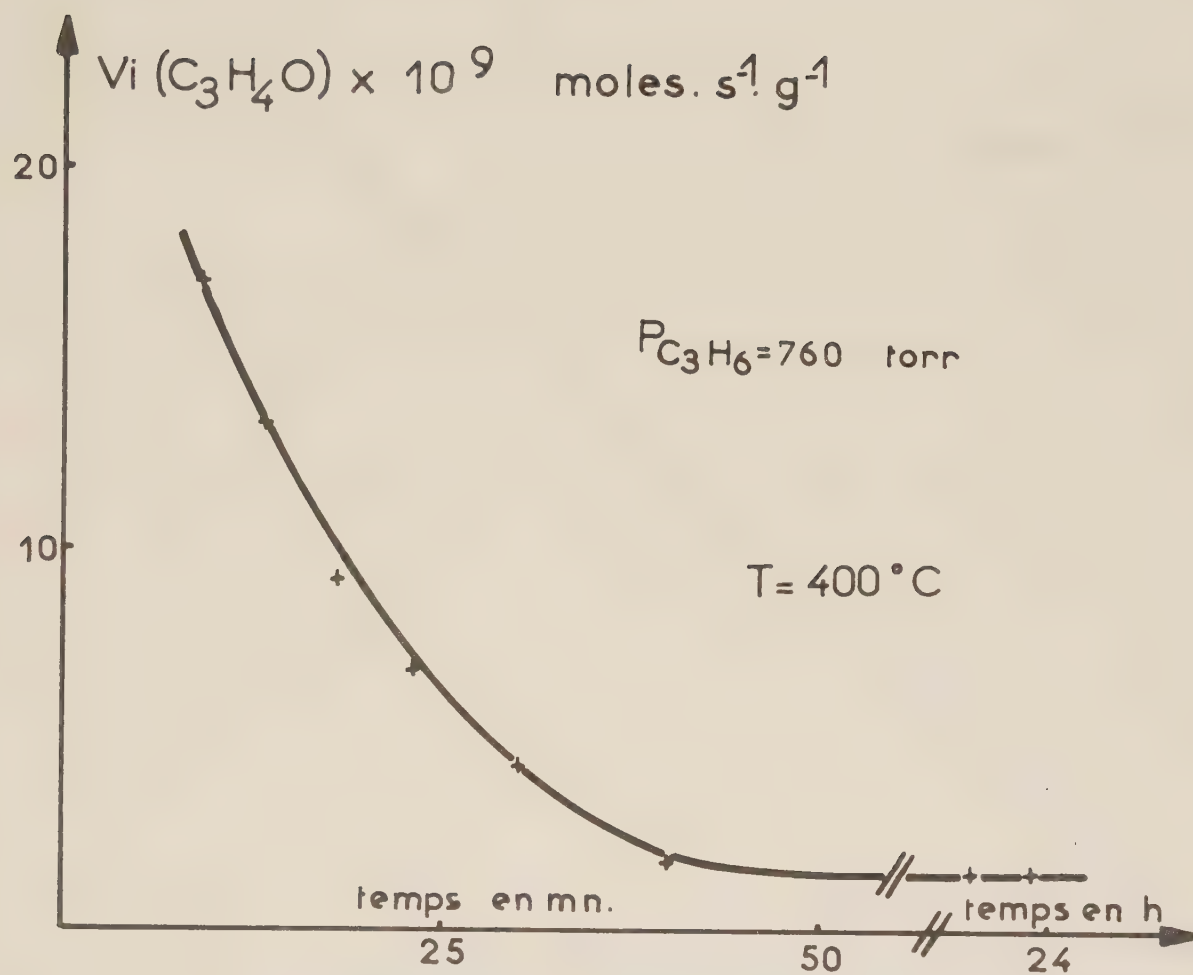


Figure 31 : Etude de la variation de la vitesse d'apparition de l'acroléine au cours de la réduction du catalyseur par le propène pur à  $400^\circ\text{C}$ .

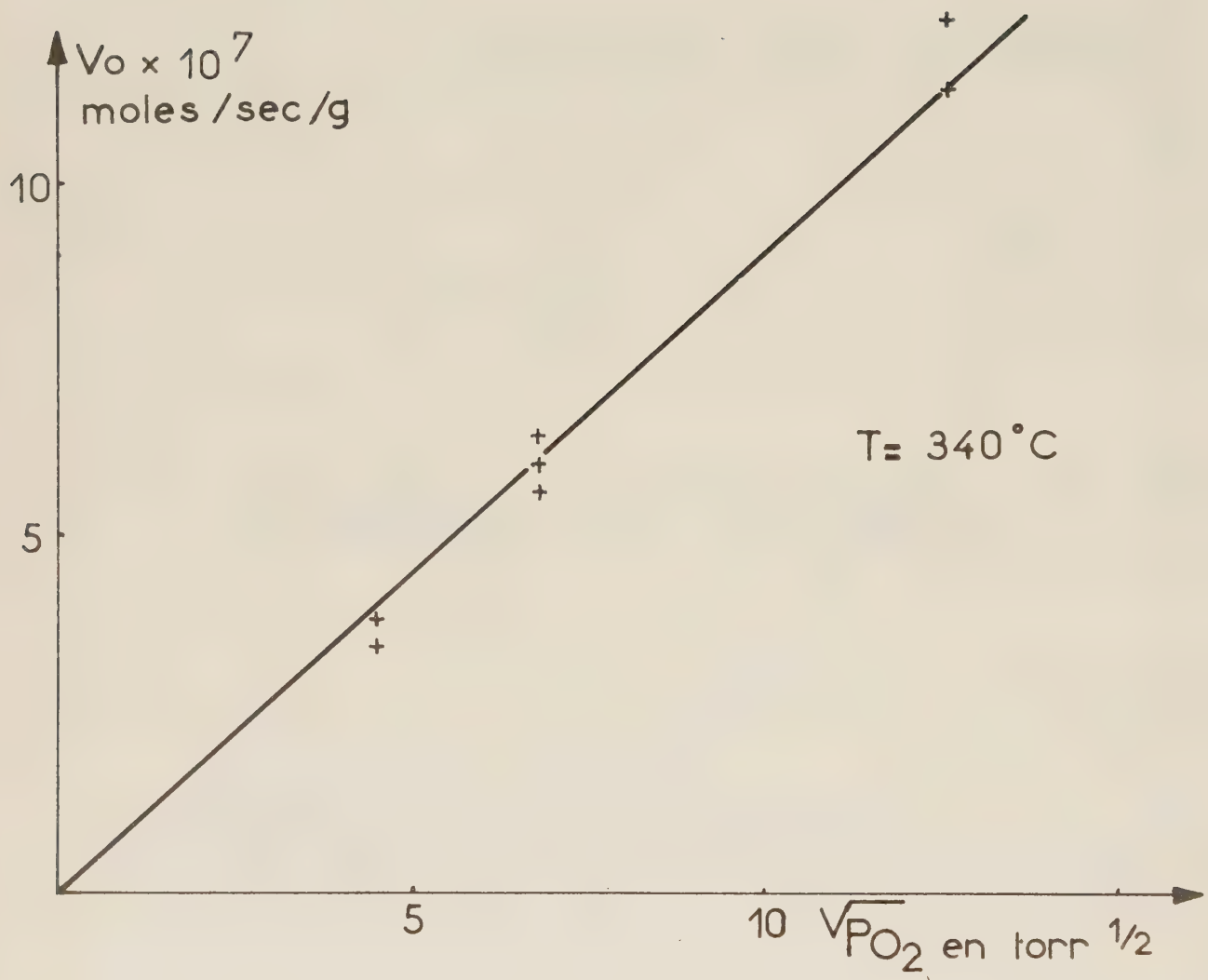


Figure 32 : Vérification de la loi de vitesse  $v = k\sqrt{P_{O_2}}$  pour l'oxydation du solide réduit à  $340^\circ\text{C}$ .

telle loi a été trouvée par SCHUIT et coll. (15) pour la réduction du molybdate de bismuth par le butène.

En réalité, les équations des vitesses d'oxydation et de réduction doivent tenir compte du recouvrement superficiel en oxygène et s'écrire :

$$v_o = k_o \sqrt{P_{O_2}} (1-\theta)$$

$$v_r = k_r P_{C_3H_6} \theta$$

Pour calculer les constantes  $k_o$  et  $k_r$  nous devons faire une hypothèse, comme il a été indiqué au début : nous supposons que les surfaces sont totalement réduites ( $(1-\theta)$  égal à 1) ou totalement oxydées ( $\theta$  égal à 1) .

Dans le cas de la réduction, cette hypothèse est justifiée puisque le solide est au préalable réoxydé totalement.

Dans le cas de l'oxydation, le catalyseur a été préalablement réduit, de telle sorte qu'en fin d'expérience, la variation de poids soit de 2 %. Nous faisons la supposition que la surface est alors totalement réduite soit  $1-\theta = 1$ . Un bref calcul, dans lequel nous utilisons des résultats publiés par MAMEDOV (72) vérifie partiellement cette hypothèse et nous montre que le solide ayant perdu 2 % de son poids a subi une réduction appréciable. En effet, cette réduction correspond à un départ de  $\frac{20}{16} \cdot 10^{-3} = 1,25 \cdot 10^{-3}$  atomegramme d'oxygène ou  $7,5 \cdot 10^{20}$  atomes, par gramme de catalyseur. Comme notre solide a une surface de  $9 \text{ m}^2$ , la quantité d'oxygène perdue par  $\text{m}^2$  est égale à  $8,3 \cdot 10^{19}$  atomes. Nous voyons donc que nous sommes en présence d'un processus qui serait équivalent à la réduction de 8 couches superficielles d'oxyde puisque selon MAMEDOV la surface du catalyseur contient  $10^{19}$  atomes d'oxygène par  $\text{m}^2$ .

Mais ceci n'est qu'une représentation simplifiée de la réalité, la partie réduite du catalyseur ne pouvant coexister avec une partie totalement oxydée dans le coeur du solide . Un réarrangement se produit qui permet d'avoir un taux de réduction uniforme dans tout le catalyseur.

En définitive, l'hypothèse avancée,  $\theta$  égal à 0, n'est qu'une approximation ; elle nous conduit à une valeur de  $k_o$  inférieure à la valeur réelle.

## 2) Energies d'activation

Une étude en fonction de la température permet de calculer l'énergie d'activation pour les deux étapes d'oxydation et de réduction. Les domaines de température choisis sont d'une part 300° à 360°C pour la réduction, d'autre part 290° à 340°C pour l'oxydation. Les domaines sont légèrement différents car la vitesse d'oxydation est importante et sa détermination par la construction des tangentes devient d'autant plus délicate que la température est plus élevée.

Les résultats sont représentés sur les figures 33 et 34 à partir desquelles nous calculons les énergies d'activation :

$$E_r = 16 \text{ kcal/mole} \quad E_o = 16 \text{ kcal/mole}$$

En résumé, les valeurs des constantes de vitesse calculées d'après les équations citées ci-dessus, des constantes obtenues dans l'étude cinétique catalytique et des énergies d'activation correspondantes sont consignées dans le tableau IX.

TABLEAU IX

| k                              | Unités                                                   | Gravimétrie | Cinétique catalytique |                |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------|-----------------------|----------------|
|                                |                                                          |             | Acroléine             | Gaz carbonique |
| Réduction<br>$k_r$             | $\frac{\text{moles. } 10^{-9}}{\text{s. g. torr}}$       | 1,5         | 2                     | 40             |
| Oxydation<br>$k_o$             | $\frac{\text{moles. } 10^{-9}}{\text{s. g. torr}^{1/2}}$ | 90          | 16                    | 600            |
| Réduction<br>$E_r$ (300-360°C) | $\frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$                        | 16          | 13,5                  | 11             |
| Oxydation<br>$E_o$ (290-340°C) | $\frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$                        | 16          | 31                    | 16             |

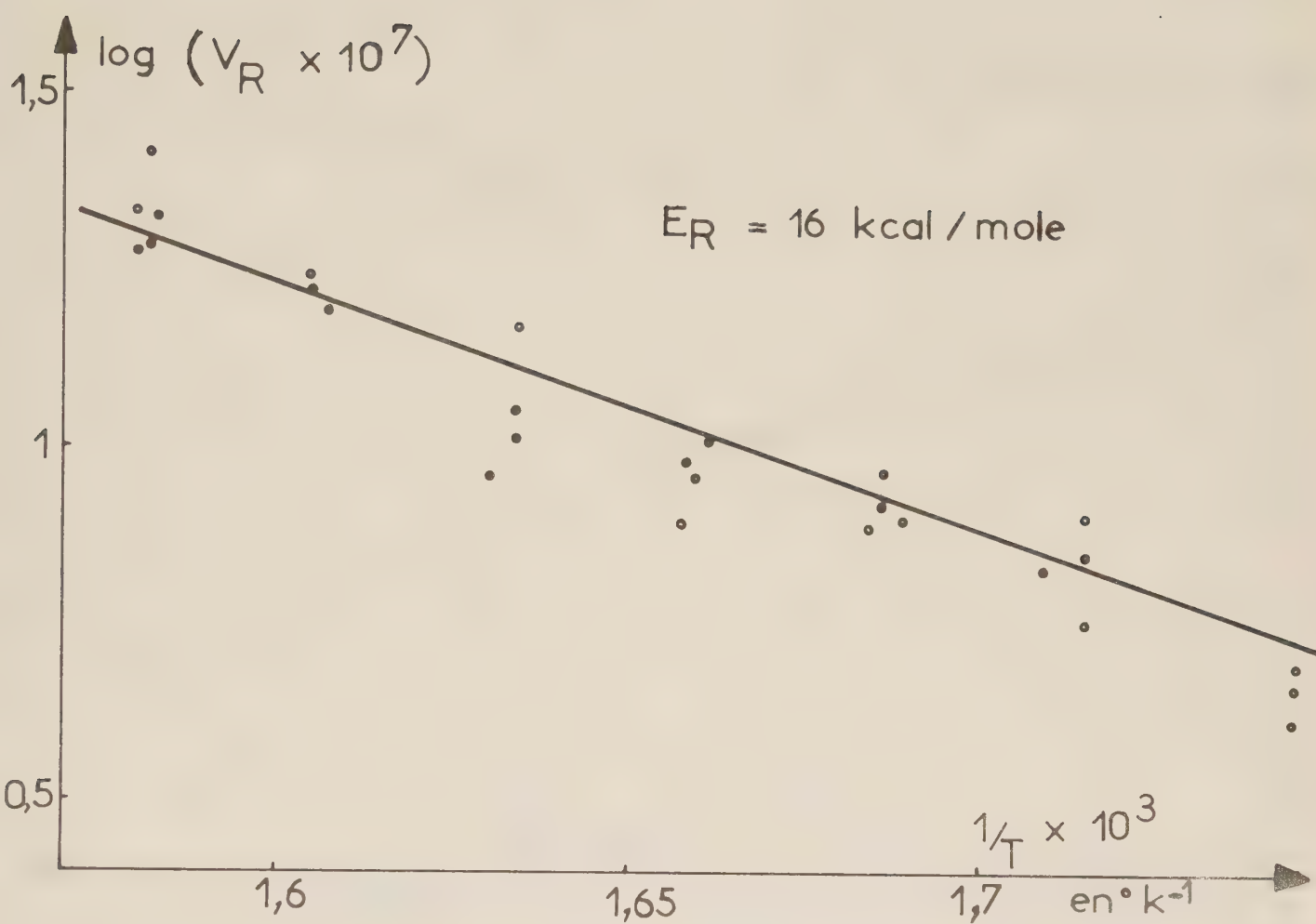


Figure 33 : Energie d'activation de l'étape de réduction.

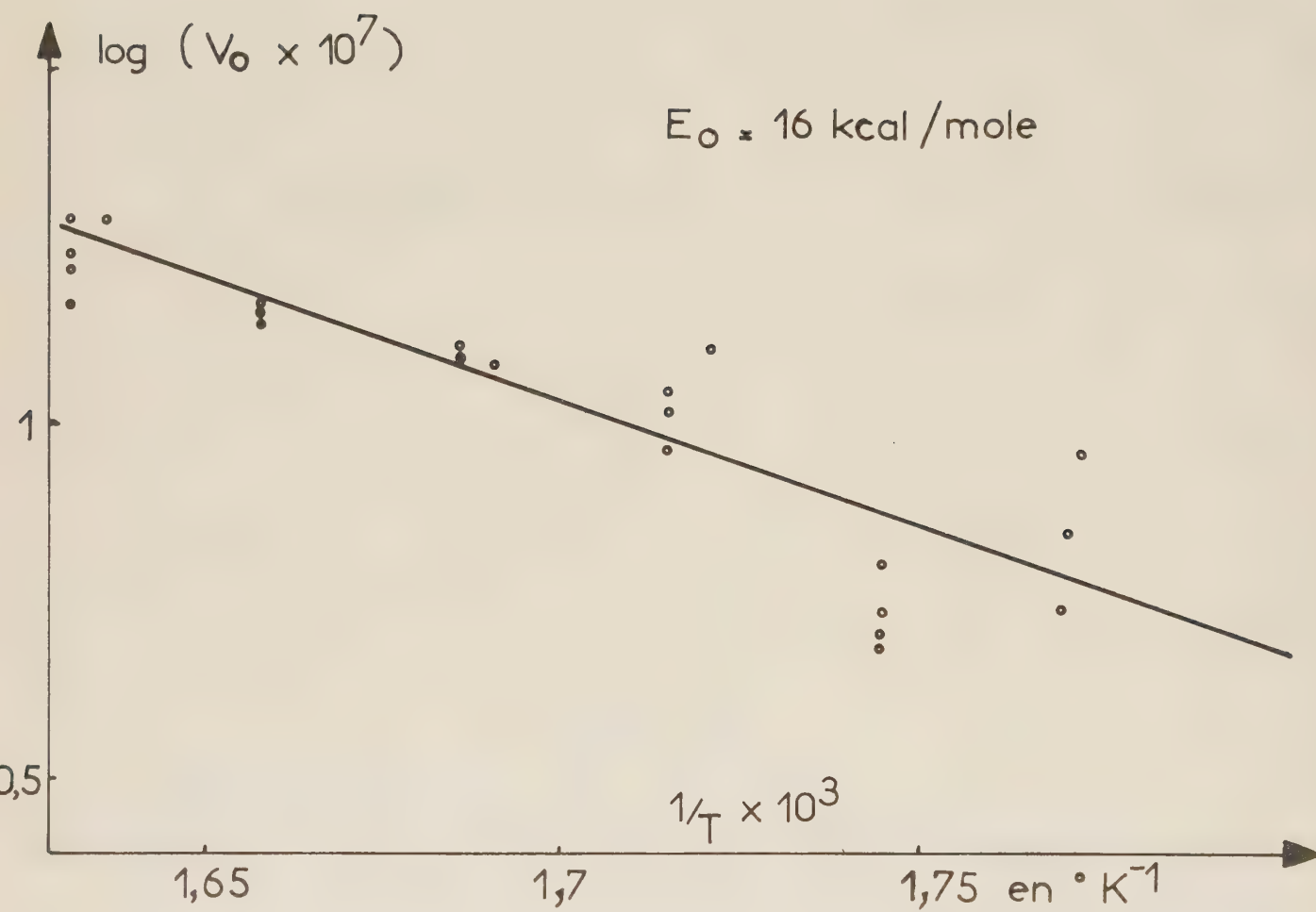


Figure 34 : Energie d'activation de l'étape d'oxydation.

## D - DISCUSSION DES RESULTATS

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, les constantes des vitesses mesurées au cours de la réaction catalytique dépendent de l'état de réduction du solide. Les valeurs indiquées dans le tableau IX sont celles correspondant pour  $k_r$  à une pression d'oxygène élevée et pour  $k_o$  à une pression de propène élevée.

En outre, il avait été admis que l'acroléine et le gaz carbonique provenaient de deux réactions parallèles.

Le problème est de déterminer si les constantes de vitesse mesurées par gravimétrie correspondent à celles mesurées dans la réaction catalytique.

L'accord n'est bon que pour les constantes  $k_r$  (acroléine) et  $k_r$  (gravimétrie). De plus, comme l'analyse des produits de la réduction du catalyseur ne révèle que de l'acroléine, ces résultats semblent bien confirmer le fait que l'acroléine se forme à partir d'oxygène du réseau.

Aucune trace de  $\text{CO}_2$  n'étant détectée dans les produits de réduction, aucune comparaison n'est possible entre  $k_r$  (gravimétrie) et  $k_r$  ( $\text{CO}_2$ ). Ainsi le  $\text{CO}_2$  se fait à partir d'un oxygène atomique faiblement adsorbé qui peut être éliminé par un simple balayage à l'azote et n'existe que s'il y a de l'oxygène gazeux.

En ce qui concerne les constantes d'oxydation, la comparaison devient difficile. En effet, lorsque le catalyseur plus ou moins réduit est mis en présence d'oxygène, il apparaît deux modes de fixation de l'oxygène : une adsorption et une oxydation (reconstruction du réseau). Pourtant la constante  $k_o$  (gravimétrie) qui représente le phénomène globale n'a qu'une valeur de 90, comprise entre les deux constantes obtenues par catalyse, 16 et 600.

L'hypothèse adoptée pour le calcul de  $k_o$  est que la surface est totalement réduite ; ceci n'est qu'une approximation très grossière de la réalité qui peut introduire une erreur importante dans le calcul de  $k_o$  :  $k_o$  vaut 90 si  $(1-\theta) = 1$ , par contre,  $k_o = 900$  si  $(1-\theta)=0,1$ . L'état initial étant difficile à définir, la valeur de  $k_o$  ne peut donc être

considérée comme très significative.

Enfin, la comparaison des énergies d'activation des deux étapes montre un bon accord entre  $E_r$  (acroléine) et  $E_r$  (gravimétrie) ce qui confirme qu'on mesure bien les mêmes phénomènes dans la cinétique de formation de l'acroléine et dans la réduction en gravimétrie.

En oxydation, la valeur de 16 kcal/mole coïncide avec  $E_o$  ( $CO_2$ ), il semble donc que le phénomène prépondérant dans la réoxydation soit l'adsorption d'oxygène mobile et qu'en fait dans l'étude en fonction de la température nous étudions la variation de la vitesse de réoxydation des sites responsables du  $CO_2$ , la contribution de l'oxydation du réseau devenant négligeable dans l'énergie d'activation mesurée.

## E - CONCLUSIONS

Les résultats décrits dans ce chapitre nous amènent à penser que le schéma d'oxydo-réduction de l'état stationnaire est probablement simplifié. L'hypothèse que les sites s'oxydent ou se réduisent de la même façon quelle que soit la valeur du taux de recouvrement  $\theta$  ne peut être vérifiée que dans un domaine limité. En outre, le phénomène catalytique dans un état stationnaire est principalement un phénomène superficiel alors que les études gravimétriques font intervenir une modification globale. Ceci est une source de difficultés supplémentaires pour les interprétations.

Par contre, il semble bien acquis d'après les expériences d'analyse des produits de réduction que l'acroléine se forme grâce à des oxygènes réticulaires et le gaz carbonique grâce à l'oxygène adsorbé.

L'existence, sur les oxydes de fer-molybdène, de deux types d'oxygène ayant des réactivités différentes a été démontrée par BORESKOV et coll. (71) au moyen de l'échange isotopique. Après réduction partielle de la surface, apparaissent des sites particulièrement réactifs sur lesquels l'oxygène s'adsorbe en s'échangeant très lentement avec le réseau ; cet oxygène adsorbé est discernable de l'oxygène réticulaire par un mécanisme différent de l'échange. Lors de la catalyse,

une partie de la surface est réduite, donc ces deux types d'oxygène coexistent dans les conditions de la réaction.

En fonction de ces résultats, il est plausible d'attribuer la formation de l'acroléine à l'oxygène du réseau du molybdate ferrique alors que l'oxygène très labile adsorbé sur la partie réduite de la surface, serait responsable de la production de gaz carbonique. Une conclusion analogue a déjà été tirée par MONTARNAL et coll. (73) dans le cas de l'oxydation du butane sur le molybdate de cobalt.

Enfin, la faible sélectivité (12 %) du molybdate de fer pour l'oxydation du propène en acroléine doit pouvoir s'expliquer, d'une part par le fait que le réseau du molybdate détruit lors de la réduction par l'hydrocarbure ne se reconstruit que très lentement, puisque cette reconstruction fait intervenir des réactions solide-solide-gaz, à vitesse faible à 340°C, telles que :



d'autre part parce que l'oxydation totale de l'oléfine liée à la présence d'oxygène adsorbé sur la phase réduite est plus facile.



## CHAPITRE V

---

ACTIVITES ET SELECTIVITES DES CATALYSEURS

---

PRESENTANT DES RAPPORTS  $\text{Mo/Fe}$  VARIABLES

---

ET DE TROIS CATALYSEURS INDUSTRIELS

---



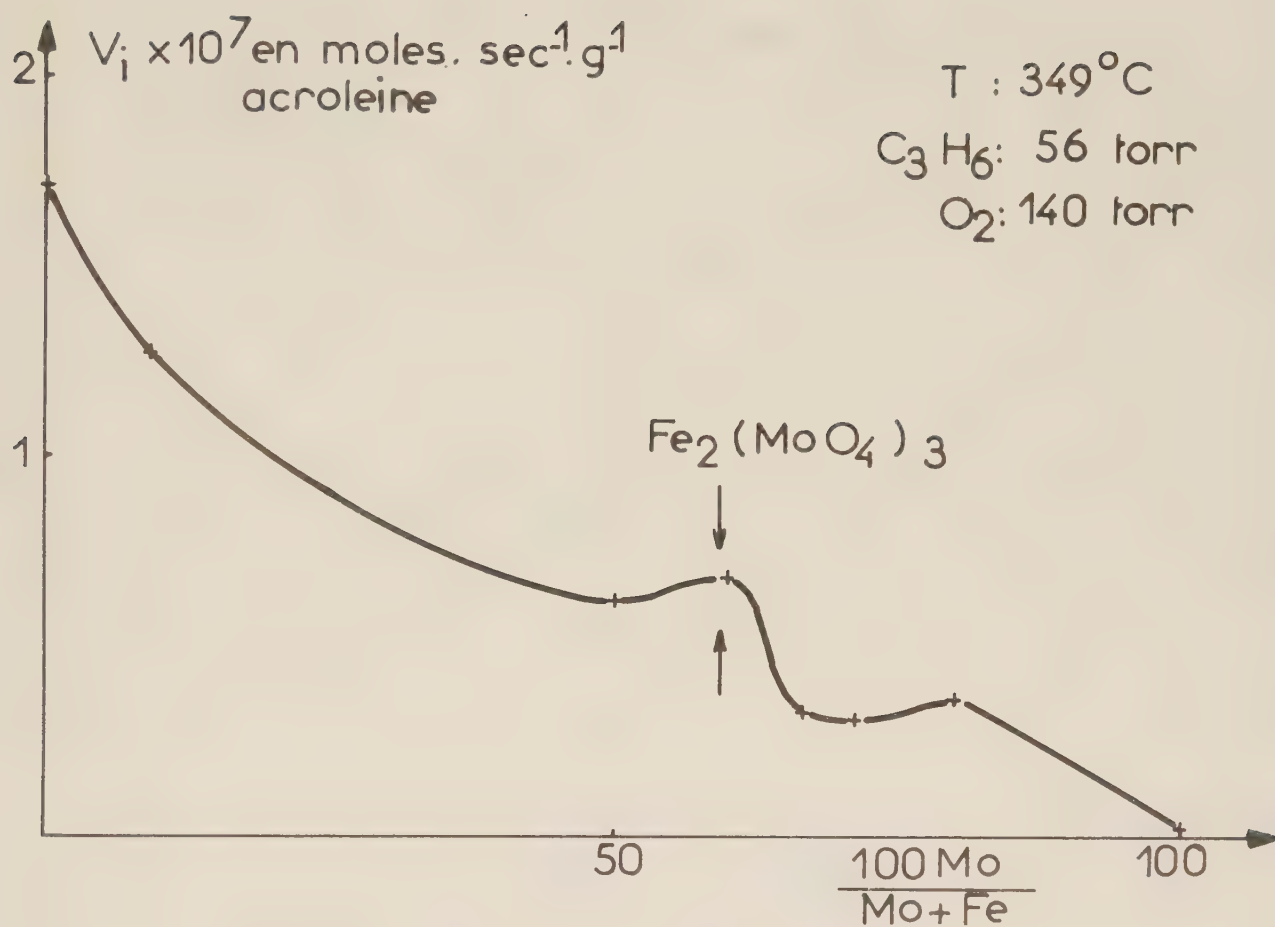


Figure 35 : Variation de la vitesse de formation de l'acroléine en fonction de la composition du catalyseur.

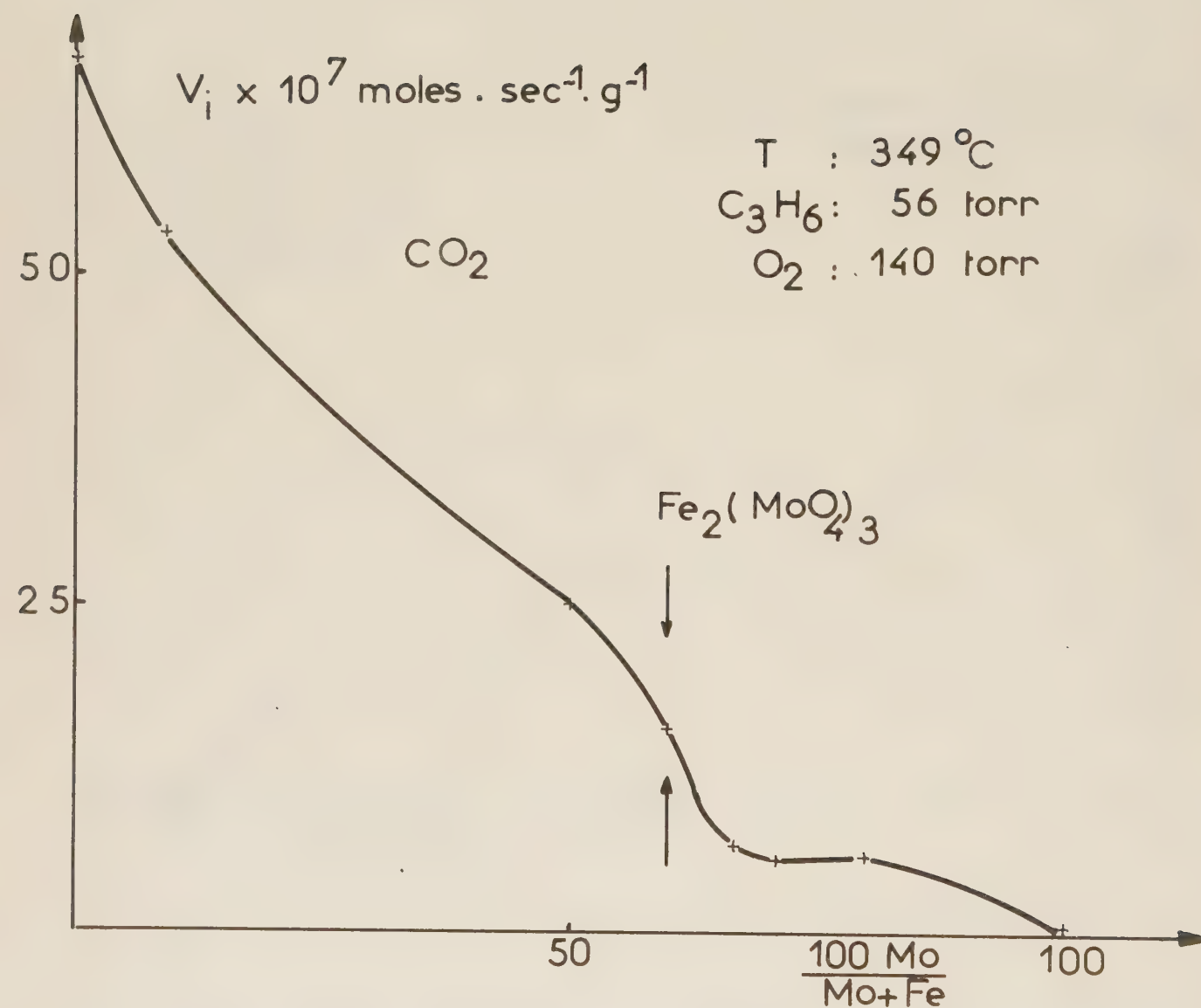


Figure 36 : Variation de la vitesse de formation du gaz carbonique en fonction de la composition du catalyseur.

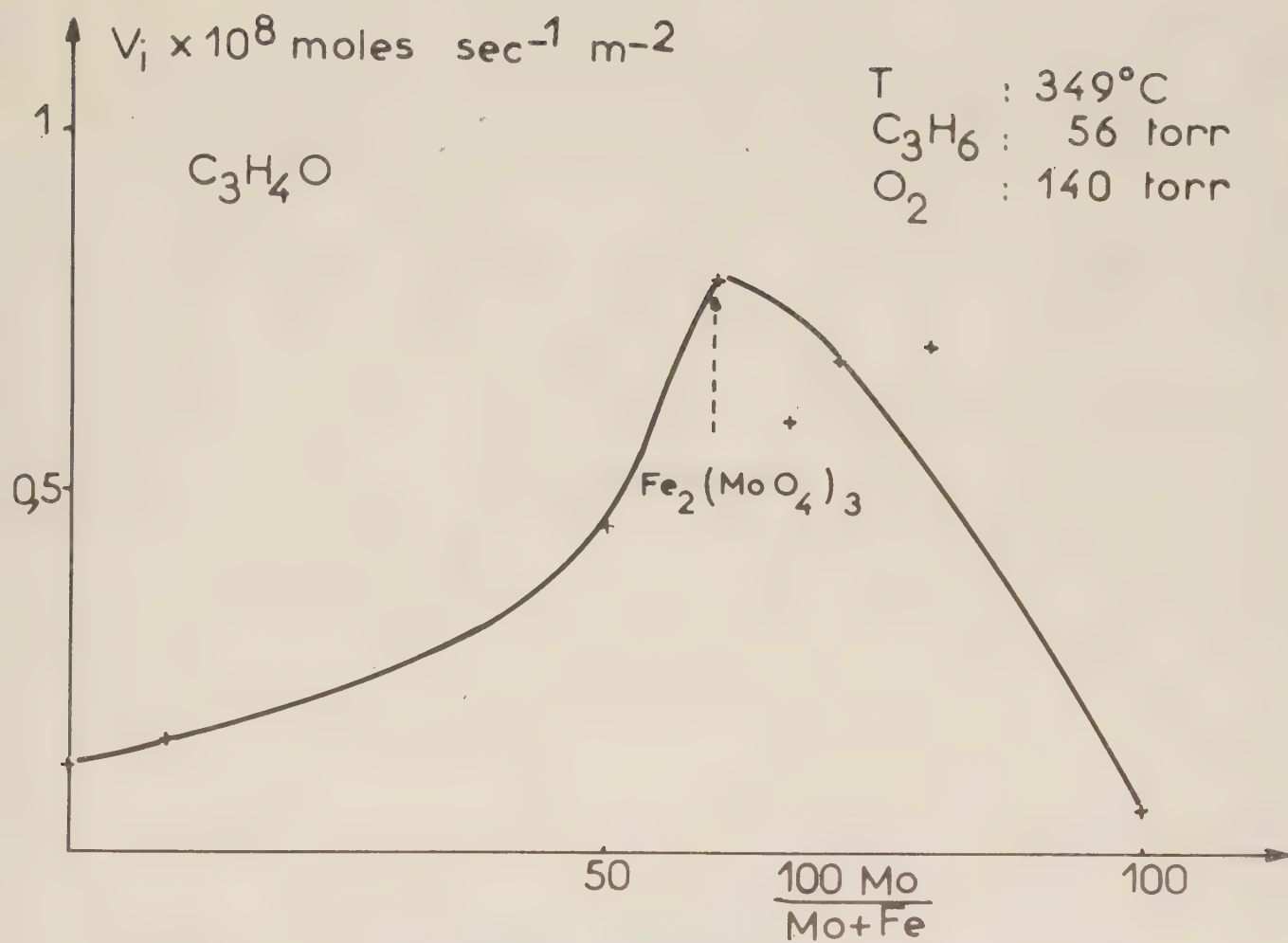


Figure 37 : Variation de la vitesse de formation de l'acroléine rapportée à l'unité de surface en fonction de la composition du catalys

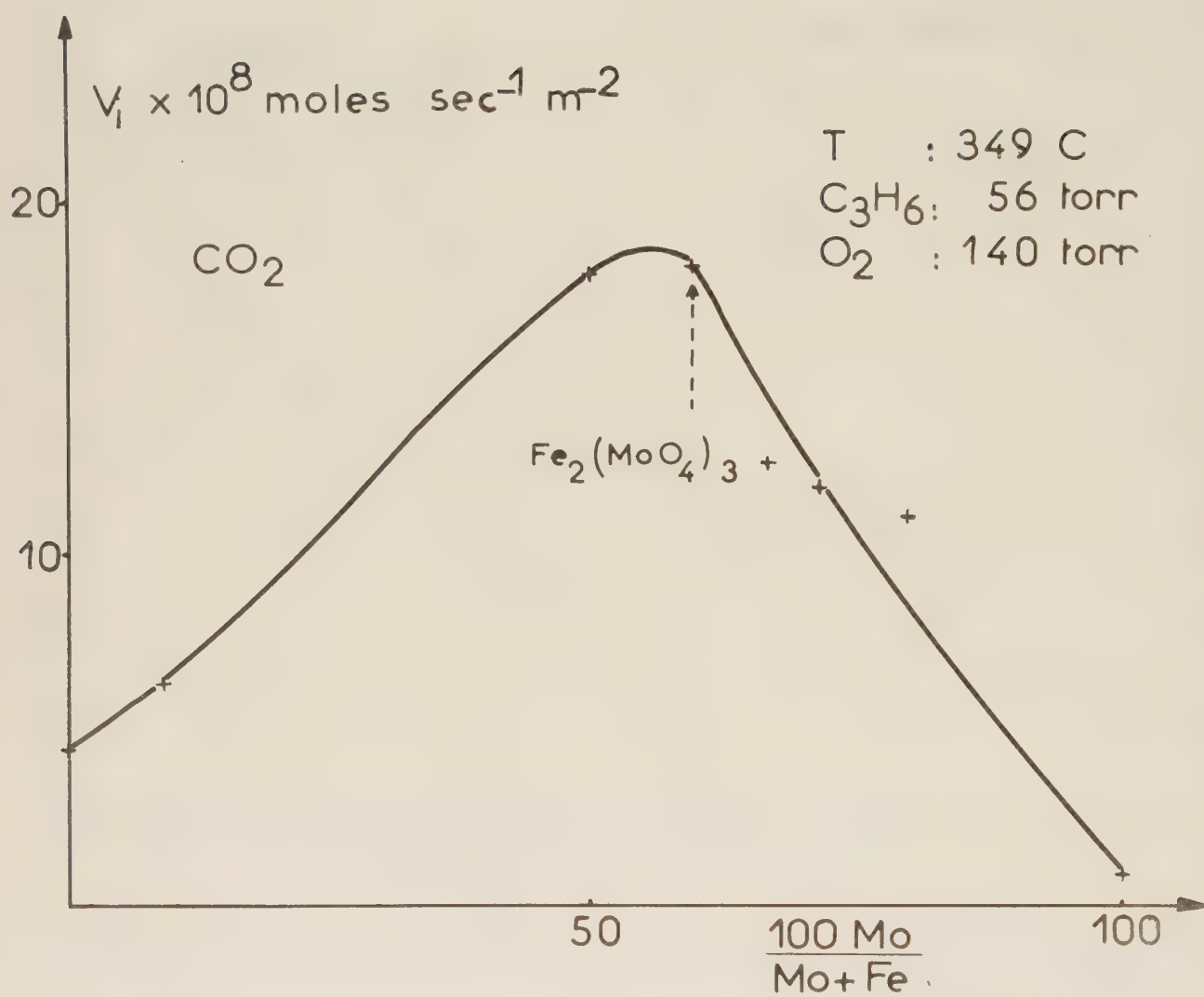


Figure 38 : Variation de la vitesse de formation du gaz carbonique rapportée à l'unité de surface en fonction de la composition du catalyseur.

## A - COMPARAISON DES DIFFERENTS CATALYSEURS OXYDES FER-MOLYBDENE

Nous disposons de huit solides dont deux sont constitués par les oxydes purs de molybdène et de fer.

Deux études sont effectuées, elles comprennent la comparaison des activités catalytiques et des sélectivités, et la comparaison des énergies d'activation.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

$$P_{C_3H_6} = 56 \text{ torr}, \quad P_{O_2} = 140 \text{ torr}, \quad P_{N_2} = 564 \text{ torr},$$

débit : 70/ml/minute, masse de catalyseur : 100 mg.

### 1) Comparaison de l'activité et de la sélectivité

La température de travail choisie est 349°C. Les activités sont caractérisées par les vitesses initiales en moles par seconde rapportées à un gramme de catalyseur : l'une relative à l'apparition de l'acroléine, l'autre à celle du gaz carbonique. Elles sont représentées en fonction du pourcentage atomique de molybdène sur les figures 35 et 36.

L'examen de ces courbes montre les deux points suivants

- Les activités par gramme de catalyseur décroissent pour les deux produits, acroléine et gaz carbonique, lorsque le pourcentage de molybdène augmente.

- Il apparait une rupture de continuité de la pente aux environs de 60 % de molybdène, pourcentage qui correspond au composé défini  $Fe_2(MoO_4)_3$  mis en évidence par rayons X.

De plus, les activités par unité de surface, vis-à-vis des deux produits, représentées en fonction de la composition du solide, figure 37 et 38, présentent un maximum qui correspond à un pourcentage atomique en molybdène de 60 %, c'est-à-dire au composé stoechiométrique  $Fe_2(MoO_4)_3$ .

Le molybdate ferrique est donc le catalyseur le plus actif par unité de surface, mais ce composé n'est pas le plus sélectif de

la série, comme nous pouvons le voir sur la figure 39. L'examen du rapport, vitesse d'acroléine sur vitesse de  $\text{CO}_2$ , qui est une bonne approximation de la sélectivité, montre que celui-ci est constant et faible (2,5/100) pour des solides de composition inférieure à 50 %. Vers 50 %, nous observons une cassure de la courbe et une augmentation rapide de ce rapport. Dans ce cas l'oxyde de molybdène apparaît comme le solide le plus sélectif.

## 2) Comparaison des énergies apparentes d'activation

Une étude des vitesses d'apparition de l'acroléine et du gaz carbonique en fonction de la température nous donne accès aux énergies apparentes d'activation. Le domaine de température choisi s'étend de 339 à 370°C. Les résultats sont rassemblés dans le tableau X.

TABLEAU X

| Mo/Fe                         | 0,1  | 1    | 1,5 | 2    | 2,5  | 4  |
|-------------------------------|------|------|-----|------|------|----|
| 100 Mo/Mo+Fe                  | 9    | 50   | 60  | 66,7 | 71,4 | 80 |
| E ( $\text{CO}_2$ ) kcal/mole | 35   | 20   | 13  | 12   | 11   | 11 |
| E (acroléine) kcal/mole       | 24,4 | 20,5 | 22  | 22   | 23   | 23 |

Nous pouvons distinguer deux parties dans ce tableau, les solides de rapport Mo/Fe supérieur ou égal à 1,5 et les solides plus riches en fer que le molybdate ferrique

Pour les premiers, les énergies d'activation relatives aussi bien à l'acroléine qu'au gaz carbonique sont très voisines et respectivement égales à 22-23 kcal/mole et 11-13 kcal/mole. L'introduction de quantités croissantes d'oxyde de molybdène ne modifie pas l'énergie d'activation.

Pour les seconds, les énergies d'activation augmentent de manière importante avec l'addition d'oxyde de fer, principalement pour le gaz carbonique. Nous assistons à une modification du mécanisme de réaction.

En conclusion, il semble que nous soyons en présence

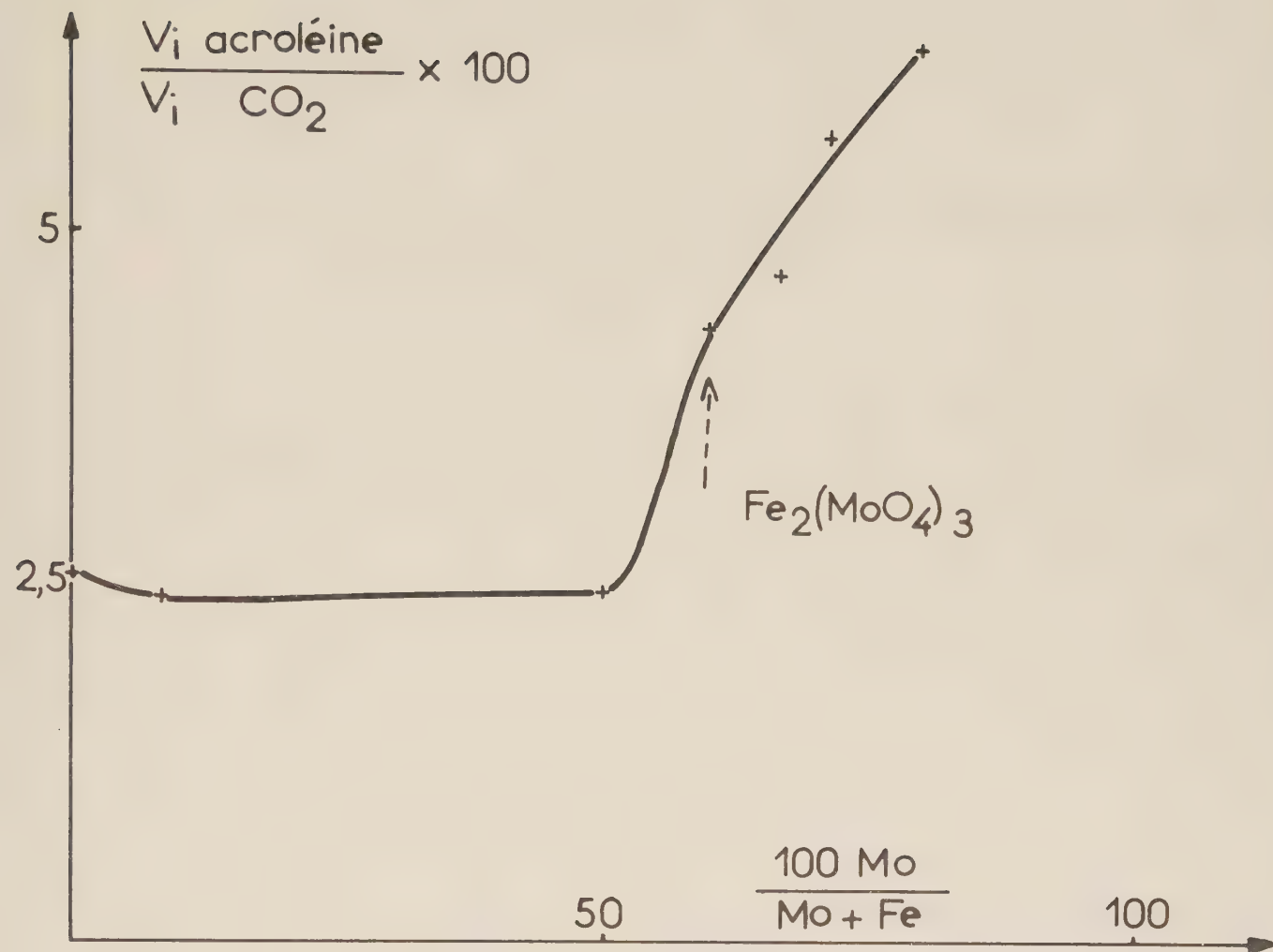


Figure 39 : Etude du rapport, vitesse de formation de l'acroléine sur vitesse de formation du gaz carbonique, en fonction de la composition du catalyseur.



de deux schémas réactionnels, l'un pour les composés plus riches en molybdène que le molybdate ferrique, l'autre pour les composés plus riches en fer. Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenus par BORESKOV et coll. (71) dans l'échange isotopique de l'oxygène sur des mélanges d'oxydes de molybdène et de fer où il trouve des énergies d'activation d'échange isotopique identiques pour tous les catalyseurs sauf pour les solides riches en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

## B - COMPARAISON DU MOLYBDATE DE FER AVEC CERTAINS CATALYSEURS INDUSTRIELS

### 1) Généralités

Il nous a semblé intéressant de situer notre catalyseur, molybdate de fer, par rapport à certains catalyseurs industriels tant sur le plan de l'activité que sur celui de la sélectivité.

Les catalyseurs industriels choisis sont au nombre de trois : un molybdate de bismuth fourni par l'I. F. P. et deux catalyseurs à base : l'un de Sb/U/Cu et l'autre de Sb/Sn/Fe mis à notre disposition par Ugine-Kuhlmann (74, 75). Ces derniers sont utilisés comme charges de réacteurs industriels pour la fabrication d'acrylonitrile dans la réaction d'ammoxydation. De plus, ils sont reconnus comme très actifs et très sélectifs dans l'oxydation du propène en acroléine.

En ce qui concerne le molybdate de bismuth, nous avons retenu ce solide parce qu'il se montre particulièrement actif dans de nombreuses réactions d'oxydation (76) : ce catalyseur oxyde le propène en acroléine vers 400°C avec 90 % de conversion et 60 % de sélectivité (77) ; il s'est révélé de plus, très actif et très sélectif pour la fabrication de l'acrylonitrile à partir du propène, de l'ammoniac et de l'oxygène dans un procédé qui a été développé et diffusé à l'échelle industrielle par la Standard Oil (78) ; enfin des travaux plus récents ont montré que ce catalyseur était excellent pour la déshydrogénation oxydante des oléfines en dioléfines (79), il est très sélectif dans la réaction d'oxydation du butène en butadiène où pour une conversion de 80 à 90 %, une sélectivité de 90 % est observée (8).

## 2) Travail expérimental et résultats

La comparaison des masses catalytiques est réalisée dans les conditions opératoires suivantes

Température : 340°C, Masse de catalyseur : 100 mg

$P_{O_2} = 112$  torr,  $P_{C_3H_6} = 200$  torr,  $P_{N_2} = 448$  torr,

Débit : 83 ml/minute.

Nous pouvons rassembler les résultats dans le tableau XI.

TABLEAU XI

| Catalyseurs                                      | $v_i$ (CO <sub>2</sub> )<br>moles. s <sup>-1</sup> . g <sup>-1</sup> | $v_i$ (acroléine)                        |                        | Sélectivité en<br>acroléine |
|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------|-----------------------------|
|                                                  |                                                                      | moles. s <sup>-1</sup> . g <sup>-1</sup> |                        |                             |
|                                                  |                                                                      | t=0                                      | t=24 h                 |                             |
| Mo/Fe = 1,5                                      | 214. 10 <sup>-8</sup>                                                | 11,2. 10 <sup>-8</sup>                   | 11,2. 10 <sup>-8</sup> | 12 %                        |
| MoO <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | pas détecté                                                          | 14,7                                     | 4,2                    | 100 %                       |
| Sb/Sn/Fe                                         | pas détecté                                                          | 24                                       | 5,2                    | 100 %                       |
| Sb/U/Cu                                          | ε                                                                    | 21,3                                     | 3,1                    | 100 %                       |

Nous constatons que la sélectivité est d'environ 100 % pour l'acroléine sur tous les catalyseurs industriels alors qu'elle n'est que de 12 % sur le molybdate de fer. Cette valeur de 100 %, supérieure aux valeurs publiées dans la littérature (60 %) peut s'expliquer par le fait que nous travaillons à faible taux de conversion environ 1 % ; comme il est admis que la sélectivité diminue avec le taux de conversion, à 90 % de conversion, il est normal que l'on n'observe que 60 % de sélectivité.

En ce qui concerne la production d'acroléine, à l'instant initial, les catalyseurs industriels sont plus actifs que le molybdate ferrique, deux fois plus pour les catalyseurs Ugine, 1,3 fois plus

pour le catalyseur I. F. P. ; après 24 h, c'est-à-dire après stabilisation du catalyseur, nous constatons que les solides fournis par l'industrie sont environ 2 à 3 fois moins actifs que le molybdate ferrique.

Les catalyseurs industriels mettent 24 h pour atteindre l'état stationnaire correspondant à la composition du mélange réactionnel, alors que cet état est immédiatement atteint dans le cas du molybdate ferrique.

Comme les catalyseurs sont traités sous air à 340°C pendant une nuit avant de subir les tests catalytiques, nous admettons que les solides sont initialement au degré d'oxydation maximum. Par contre, dès que nous envoyons les réactifs, propène et air, les catalyseurs subissent une réduction plus ou moins rapides conduisant à l'état stationnaire. Le molybdate ferrique semble donc être dans ces conditions le solide le plus réductible.

En conclusion, le molybdate ferrique possède une activité importante, mais sa mauvaise sélectivité le rend inapte à la production industrielle d'acroléine. Il a cependant l'avantage de se mettre rapidement en équilibre même dans des conditions de réduction relativement sévères (200 torr de propène).



## CONCLUSIONS

---



Une série de catalyseurs  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  caractérisés par des rapports atomiques (R) variables a été préparée et soumise à la diffraction X. L'étude structurale a montré que :

- Le composé R = 1,5 est constitué par du molybdate ferrique,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

- Pour les catalyseurs caractérisés par  $R > 1,5$  nous observons la formation d'une solution solide de substitution dans laquelle la maille du molybdate ferrique est déformée par suite du remplacement d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  par des ions  $\text{Mo}^{6+}$ .

Enfin, l'analyse par les Rayons X des solides obtenus dans la réduction du molybdate ferrique par le propène montre que ce dernier donne simultanément du molybdate ferreux et du trioxyde de molybdène qui est immédiatement réduit en dioxyde.

Après comparaison de l'activité catalytique dans la réaction d'oxydation du propène nous constatons que le molybdate ferrique est le solide le plus actif par unité de surface aussi bien dans la formation de l'acroléine que dans celle de  $\text{CO}_2$ . Son activité est légèrement supérieure à celle des catalyseurs industriels, mais par contre sa sélectivité est mauvaise (12 %).

L'étude cinétique de la réaction d'oxydation du propène sur le molybdate ferrique à  $340^\circ\text{C}$  nous a permis de constater que :

- le gaz carbonique et l'acroléine se forment par deux réactions parallèles.

- ces deux réactions suivent le mécanisme de l'état stationnaire d'adsorption de l'oxygène proposé par MARS et VAN KREVELEN. Les valeurs des constantes d'oxydation relatives soit au gaz carbonique, soit à l'acroléine sont très différentes et démontrent que les oxygènes qui interviennent dans la formation de ces deux produits ne sont pas du même type.

Une étude gravimétrique de la réduction du molybdate ferrique par le propène et l'identification des produits formés lors de cette étape confirment l'intervention de deux types d'oxygène dans la réaction catalytique : d'une part en l'absence d'oxygène gazeux l'acroléine seule est détectée, d'autre part la constante de vitesse de la

réduction du molybdate ferrique est égale à celle calculée dans la réaction catalytique de formation de l'acroléine.

Enfin, la forte influence de l'eau dans la distribution des produits de la réaction catalytique met en évidence le caractère bifonctionnel du molybdate ferrique, acide et oxydant.

En définitive, tous ces résultats nous amènent à penser que l'acroléine se forme sur le molybdate ferrique par réduction de cette phase, alors que le  $\text{CO}_2$  se forme à partir d'oxygène atomique faiblement adsorbé, ce type d'oxygène n'existant, comme l'a montré BORESKOV, que sur la phase réduite du solide.

Un parallèle peut être tenté entre nos conclusions et celles récemment publiées par SCHUIT et coll. (80) qui ont démontré que sur le molybdate de bismuth deux types de sites existent dont l'un est responsable de la combustion et de la réoxydation du solide, l'autre adsorbe le butène, mais non l'oxygène, et conduit à l'oxydation ménagée.

Bien que GERMAIN et coll. (23) envisagent la réaction surtout sous l'angle de la molécule organique, il n'y a pas d'opposition avec nos résultats concernant la disponibilité de l'oxygène. On peut penser que le complexe  $\pi$   $\text{C}_3\text{H}_4$ -catalyseur, fortement lié, lorsqu'il est adsorbé sur la phase réduite se coupe en fragments ; ceux-ci peuvent alors réagir avec les oxygènes labiles présents sur cette phase et conduire au gaz carbonique. Au contraire, sur la phase oxydée, le complexe adsorbé par l'intermédiaire d'une liaison moins forte ferait appel aux oxygènes du réseau pour donner le produit d'oxydation ménagée, l'acroléine. Finalement, la sélectivité du catalyseur pourrait se ramener à une considération simultanée de la stabilité des deux espèces adsorbées et de leurs interactions.

L'étude de ces deux entités, organique et oxygénée, sur des séries de catalyseurs assez voisines comme celles des molybdates de différents métaux devrait permettre d'expliquer pourquoi le molybdate de bismuth oxyde le propène en acroléine, alors qu'il donne le butadiène avec le butène, et aussi pourquoi le molybdate de fer ne fournit pas sélectivement l'acroléine dans l'oxydation du propène, alors qu'il transforme de façon presque totale le méthanol en formaldéhyde.

## BIBLIOGRAPHIE

-----



- (1) J.E. GERMAIN, Catalytic Conversion of Hydrocarbons (Academic Press), London et New-York (1969).
- (2) R.P. ARGANBRIGHT et R.J. EVANS, Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner, 43, 159, 1964.
- (3) R.N. SHREVE, R.W. WELBORN, Ind. Eng. Chem., 35, 279, 1943.
- (4) C.R. DOWNS et J.M. WEISS, J. Am. Chem. Soc., 45, 2341, 1923.
- (5) E.T. McBEE, H.B. HASS et P.A. WISEMAN, Ind. Eng. Chem., 37, 432, 1945.
- (6) H. ADKINS et W.R. PETERSON, J. Am. Chem. Soc., 53, 1512, 1931.
- (7) G.K. BORESKOV, Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis (Amsterdam), 1, 173, 1964.
- (8) C.R. ADAMS, H.H. VOGEL, C.Z. MORGAN et W.E. ARMSTRONG, J. Catalysis, 3, 379, 1964.
- (9) J.K. DIXON et J.E. LONGFIELD, Catalysis (Emmett), 7, 250, 1960.
- (10) C.R. ADAMS, Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis (Amsterdam), 1, 240, 1964.
- (11) F. VEATCH, J.L. CALLAHAN, J.D. Jr. IDOL et E.C. NEWBERGER, Chem. Eng. Progr., 56, 65, 1960.
- (12) G.C.A. SCHUIT, Chimica Industriale, 51, 1307, 1969.
- (13) L. Ya. MARGOLIS, Advan. Catalysis, 14, 429, 1963.
- (14) P. JIRU, B. WICHTERLOVA et J. TICHY, Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis (Amsterdam), 1, 199, 1964.
- (15) Ph.A. BATIST, C.J. KAPTEIJNS, B.C. LIPPENS et G.C.A. SCHUIT, J. Catalysis, 7, 33, 1967.
- (16) G.K. BORESKOV, Discuss. Faraday Soc., 41, 263, 1966.
- (17) P. BOUTRY, P. COURTY, J.C. DAUMAS et R. MONTARNAL, Bull. Soc. Chim., 10, 4050, 1968.
- (18) G.K. BORESKOV, V.V. POPOVSKY, V.A. SAZONOV, Proc. 4th Int. Congr. Catalysis, Moscow, 1968.  
- V.A. SAZONOV, V.V. POPOVSKY et G.K. BORESKOV, Kinetika i Kataliz, 9, 307, 1968.  
- V.A. SAZONOV, V.V. POPOVSKY et G.K. BORESKOV, Kinetika i Kataliz, 9, 312, 1968.

- (19) W.M.H. SACHTLER, G.J.H. DORGELOO, J. FAHRENFORT, R.J.H. VOORHOEVE, Proc. 4th Int. Congr. Catalysis, Moscow, 1968.
- (20) M. ROSA BRUSIN, Thèse, Lyon, 1970.
- (21) Ph. BATIST, A.H.W.M. DER KINDEREN, Y. LEEUWENBURGH, F.A.M.G. METZ et G.C.A. SCHUIT, J. Catalysis, 12, 45, 1968.
- (22) M. SWARC, Chem. Rev., 47, 75, 1950.
- (23) M. CATHALA et J. E. GERMAIN, Bull. Soc. Chim., 11, 4114, 1967.
- (24) H.H. VOGEL et C.R. ADAMS, Advan. Catalysis, 17, 151, 1967.
- (25) C.L. THOMAS, Catalytic Processes and Proven Catalysts, 1970.
- (26) G.D. KOLOVERTNOV, G.K. BORESKOV, V.A. DZISKO, B.I. POPOV, D.V. TARASOVA, G.G. BELUGINA, Kinetika i Kataliz, 6, 1052, 1965.
- (27) G.K. BORESKOV, G.D. KOLOVERTNOV, L.M. KEFELI, L.M. PLYASOVA, L.G. KARAKACHIEV, V.N. MASTIKHIN, V.I. POPOV, V.A. DZISKO et D.V. TARASOVA, Kinetika i Kataliz, 7, 144, 1966.
- (28) F. TRIFIRO et I. PASQUON, J. Catalysis, 12, 412, 1968.
- (29) J.E. GERMAIN, J. BIGOURD, J.P. BEAUFILS, P. GRAS et L. PONSOLLE, Bull. Soc. Chim., 1504, 1961.
- (30) - M.I. TEMKIN, S.L. KIPERMAN et L.L. LUKYANOVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 74, 763, 1950.  
- G.K. BORESKOV, Kin. i Kataliz, 3, 470, 1962.
- (31) J. CARBERRY, Ind. and Eng. News, 11, 39, 1964.
- (32) G.P. KORNEICHUK, Kinetika i Kataliz, 3, 518, 1962.
- (33) A. NOHL, C. PRALUS, G. SERBAN, F. FIGUERAS, L. de MOURGUES et Y. TRAMBOUZE, J. Chim. Phys., 66, 2001, 1969.
- (34) A. GUINIER, Radiocristallographie (Dunod), Paris, 1954.
- (35) Intern. Tables for X ray Cristallography, 3, 1962.
- (36) Index to the Powder Diffraction File, American Society for Testing Materials, 6-0502.
- (37) Index to the Powder Diffraction File, American Society for Testing Materials, 5-0508.
- (38) Index to the Powder Diffraction File, American Society for Testing

- Materials, 15-371.
- (39) G. FAGHERAZZI et N. PERNICONE, J. Catalysis, 16, 321, 1970.
  - (40) L.M. PLYASOVA, R.F. KLEVTSOVA, S.V. BORISOV et L.M. KEFELI, Dok. Akad. Nauk SSSR, 167, 84, 1966.
  - (41) W. JAGER, A. RAHMEL et K. BECKER, Arch. Eisenhüttenwes, 30, 435, 1959.
  - (42) F. TRIFIRO, V. DE VECCHI et I. PASQUON, J. Catalysis, 15 8, 1969.
  - (43) J.E. GERMAIN, B. GRAS, J.P. BEAUFILS et L. PONSOLLE, Bull. Soc. Chim., 1172, 1961.
  - (44) J.E. GERMAIN dans "la Catalyse au laboratoire et dans l'industrie", Masson, (Paris), 45, 1967.
  - (45) P.B. WEISZ, Chem. Eng. Prog. Symposium Series, 55, 25, 1959.
  - (46) P.B. WEISZ, Z. Phys. Chem., 11, 1, 1957.
  - (47) C. PRALUS, F. FIGUERAS et L. DE MOURGUES, J. Chim. Phys. 68, 871, 1971.
  - (48) P. MARS et D. W. VAN KREVELEN, Chem. Eng. Science, Spec. Suppl., 3, 41, 1954.
  - (49) P. JIRU, J. TICHY et B. WICHTERLOVA, Collection Czech. Chem. Commun., 31, 674, 1966.
  - (50) M. DENTE, R. POPPI et I. PASQUON, Chim. Ind., 46, 1326, 1964
  - (51) P.C. GRAVELLE, G. MARTY et S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim. 5, 1525, 1969.
  - (52) V.M. BELOUSOV, Ya. B. GOROKHOVATSKY, M.Ya. RUBANIK et A.V. GERSHINGORN, Doklady Akad. Nauk SSSR, 132, 1125, 1960.
  - (53) N. PERNICONE, F. LAZZERIN, G. LANZAVECCHIA, J. Catalysis, 10, 83, 1968.
  - (54) A.M. GARNISH, L.M. SHAFRANSKY, N.P. SKVORTSOV, E.A. ZVEZDINA et V.F. STEPANOVSKAYA, Kin. i kataliz, 3, 220, 1962.
  - (55) J. BUITEN, J. Catalysis, 10, 188, 1968.
  - (56) J. BUITEN, J. Catalysis, 13, 373, 1969.
  - (57) Y. MORO OKA, Y. TAKITA, S. TAN et A. OZAKI, Bull. Chem. Soc. Jap., 41, 2820, 1968.

- (58) - Y. MORO OKA, S. TAN et A. OZAKI, J. Catalysis, 12, 291, 1968.  
- Y. MORO OKA, S. TAN et A. OZAKI, J. Catalysis, 17, 125, 1970.  
- S. TAN, Y. MORO OKA et A. OZAKI, J. Catalysis, 17, 132, 1970.
- (59) C. PRALUS, F. FIGUERAS et L. DE MOURGUES, C.R. Acad. Sc., 271, 20, 1970.
- (60) J. H.S. GREEN, Trans. Far. Soc., 59, 1559, 1963.
- (61) N. PERNICONE, G. LIBERTI et L. ERSINI, Proc. of the 4th Cong Catalysis, Moscow, 1968.
- (62) C.F. CULLIS, D.E. KEENE et D.L. TRIMM, J. Catalysis, 19, 378, 1970.
- (63) B.J. WOOD, H. WISE et R.S. YOLLES, J. Catalysis, 15, 355, 1970.
- (64) L.L. HOLBROOK et H. WISE, J. Catalysis, 20, 367, 1971.
- (65) C.R. ADAMS, Intern. Symposium, London, 1970.
- (66) S.K. BATTACHARYA, K. JANAKIRAM, N.D. GANGULY, J. Catalysis, 8, 128, 1967.
- (67) R.S. MANN et K.W. HAHN, J. Catalysis, 15, 329, 1969.
- (68) J.E. GERMAIN, F. GASCHKA et A. MAYEUX, Bull. Soc. Chim., 1445, 1965.
- (69) J.A. JUUSOLA, R.F. MANN et J. DOWNIE, J. Catalysis, 17, 10, 1970.
- (70) J.C. DAUMAS, P. BOUTRY, R. MONTARNAL et P. COURTINE, Communication 2ème Colloque Franco-Polonais, Poitiers, 1959.
- (71) G.K. BORESKOV, V.S. MUZIKANTOV, G.I. PANOV et V.V. POPOVSKY, Kin i Kataliz, 10, 1043, 1969.
- (72) E.A. MAMEDOV, V.V. POPOVSKY et G.K. BORESKOV, Kinetika i Kataliz, 10, 852, 1969.
- (73) P. BOUTRY, P. COURTINE, J.C. DAUMAS et R. MONTARNAL, Bull. Soc. Chim., 10, 4050, 1968.
- (74) -B.F. I 293 088, Uguine, 1961.  
-B.F. I 248 370, Distillers, 1959.

- (75) B.F. I 367 589, Standard Oil (Ohio), 1962
- (76) B.F. I 320 641, Distillers, 1961.
- (77) F. VEATCH, J.L. CALLAHAN, E.C. MILLBERGER, R.W. FORMAN, Proc. of the 2nd Congr. Catalysis, Paris, 1960.
- (78) - U.S. Patent 2 904 580, Standard Oil (Ohio), 1959.  
- B.F. I 222 460, Standard Oil (Ohio), 1957.
- (79) U.S. Patent 2 991 320, Shell Development, 1961.
- (80) I. MATSUURA et G.C.A. SCHUIT, J. Catalysis, 20, 19, 1971.



## TABLE DES MATIERES

|                                                                                         | Pages |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <u>INTRODUCTION</u>                                                                     | 1     |
| <u>CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>                                           | 5     |
| A - Préparation et caractéristiques des catalyseurs étudiés                             | 7     |
| 1) Préparation                                                                          | 7     |
| 2) Aspect                                                                               | 8     |
| 3) Dosage                                                                               | 8     |
| 4) Surface                                                                              | 8     |
| B - Mesure de l'activité catalytique                                                    | 9     |
| 1) Choix du réacteur                                                                    | 9     |
| a) Réacteur dynamique différentiel                                                      | 10    |
| b) Réacteur dynamique à circulation                                                     | 10    |
| 2) Appareillage utilisé                                                                 | 11    |
| a) Circuit réactionnel                                                                  | 11    |
| b) Circuit analytique                                                                   | 12    |
| c) Etalonnage                                                                           | 13    |
| C - Etude gravimétrique                                                                 | 14    |
| D - Etude structurale par diffraction des rayons X                                      | 15    |
| E - Produits utilisés                                                                   | 16    |
| <u>CHAPITRE II : ETUDE STRUCTURALE DES SOLIDES Fe-Mo-O</u>                              | 19    |
| A - Etude de la série des catalyseurs Fe-Mo-O à rapport Mo/Fe variable                  | 21    |
| 1) Etude au goniomètre Philips équipé d'une anticathode au molybdène                    | 21    |
| 2) Etude par enregistrement sur film photographique avec une anticathode au cobalt      | 23    |
| B - Etude structurale du molybdate ferrique après réduction                             | 26    |
| <u>CHAPITRE III : ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION CATALYTIQUE D'OXYDATION DU PROPENE</u> | 27    |
| A - Etudes préliminaires                                                                | 31    |

|                                                                                            | Pages |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1) Réaction sans catalyseur                                                                | 31    |
| 2) Etude de la stabilité                                                                   | 32    |
| 3) Etude de la diffusion                                                                   | 33    |
| a) Diffusion externe                                                                       | 33    |
| b) Diffusion intergranulaire                                                               | 34    |
| c) Diffusion intragranulaire                                                               | 34    |
| B - Etude cinétique de la réaction d'oxydation du propène<br>sur le catalyseur Mo/Fe = 1,5 | 36    |
| 1) Influence des pressions de propène et d'oxygène                                         | 36    |
| a) Travail expérimental                                                                    | 36    |
| b) Mécanisme et conclusions                                                                | 37    |
| 2) Etude de la dégradation des réactifs : oxydation de<br>l'acroléine                      | 40    |
| 3) Influence de la température                                                             | 41    |
| a) Energie d'activation de réduction                                                       | 42    |
| b) Energie d'activation d'oxydation                                                        | 42    |
| c) Conclusions                                                                             | 42    |
| 4) Influence des produits                                                                  | 43    |
| a) Acroléine                                                                               | 43    |
| b) Eau                                                                                     | 43    |
| α ) Bibliographie                                                                          | 43    |
| β ) Travail expérimental et résultats                                                      | 46    |
| γ ) Mécanisme et conclusions                                                               | 48    |
| 5) Influence des composés halogénés                                                        | 49    |
| a) Bibliographie                                                                           | 49    |
| b) Travail expérimental                                                                    | 50    |
| c) Résultats                                                                               | 50    |
| d) Conclusions                                                                             | 51    |
| C - Etude cinétique de la réaction d'oxydation du propène<br>sur le catalyseur Mo/Fe = 4   | 52    |
| 1) Influence des pressions de propène et d'oxygène                                         | 52    |

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 2) Interprétation des résultats : Mécanisme réactionnel      | 52 |
| 3) Comparaison entre les catalyseurs Mo/Fe =4 et Mo/Fe = 1,5 | 53 |

#### CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REDUCTION DU MOLYBDATE DE FER ET DE L'OXYDATION DU SOLIDE REDUIT

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| A - Bibliographie                                                                               | 57 |
| B - Etude gravimétrique                                                                         | 58 |
| 1) Généralités                                                                                  | 58 |
| 2) Processus expérimental                                                                       | 58 |
| a) Mode opératoire                                                                              | 59 |
| b) Résultats expérimentaux                                                                      | 60 |
| α ) Cinétique des variations de poids                                                           | 60 |
| β ) Produits formés lors de la réduction du catalyseur : analyse et évolution                   | 61 |
| C - Equations des cinétiques d'oxydation et de réduction, énergies d'activation correspondantes | 62 |
| 1) Equations cinétiques                                                                         | 62 |
| 2) Energies d'activation                                                                        | 64 |
| D - Discussion des résultats                                                                    | 65 |
| E - Conclusions                                                                                 | 66 |

#### CHAPITRE V : ACTIVITES ET SELECTIVITES DES CATALYSEURS PRESENTANT DES RAPPORTS Mo/Fe VARIABLES ET DE TROIS CATALYSEURS INDUSTRIELS

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| A - Comparaison des différents catalyseurs oxydes fer-molybdène           | 71 |
| 1) Comparaison de l'activité et de la sélectivité                         | 71 |
| 2) Comparaison des énergies apparentes d'activation                       | 72 |
| B - Comparaison du molybdate de fer avec certains catalyseurs industriels | 73 |
| 1) Généralités                                                            | 73 |
| 2) Travail expérimental et résultats                                      | 74 |

#### CONCLUSIONS

#### BIBLIOGRAPHIE



Vu.

Les membres du jury :

S. J. TEICHNER

J. E. GERMAIN

Y. TRAMBOUZE

L. de MOURGUES

R. MONTARNAL

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U. E. R.

de Chimie et Biochimie

Mle D. GAUTHERON

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 4 septembre 1971

Le président de l'Université

Claude Bernard,

J. BOIDIN

